



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 195 02 206 A 1**

21 Aktenzeichen: 195 02 206.8  
22 Anmeldetag: 25. 1. 95  
43 Offenlegungstag: 1. 8. 96

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 291/00**  
C 08 F 2/44  
C 08 L 51/00  
// C 08 F 291/02,  
291/06, 291/08,  
291/10, 291/12,  
255/02, 255/04,  
255/08, 263/04,  
265/04, 287/00, 8/04,  
8/44, C 08 J 3/20, C 08 L  
59/00, 67/02, 69/00,  
71:12, 75:04, 77:00,  
81:02, 81:06

DE 195 02 206 A 1

71 Anmelder:  
Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258  
Schkopau, DE

72 Erfinder:  
Gerecke, Jochen, Dr., 06122 Halle, DE; Wulff, Dirk,  
Dr., 06126 Halle, DE; Gruber, Klaus, 06128 Halle, DE;  
Hofmann, Tatjana, 06124 Halle, DE; Stude, Joachim,  
04279 Leipzig, DE; Nagel, Marion, 06217 Merseburg,  
DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	37 16 681 A1
DE	37 11 709 A1
DE	35 45 033 A1
GB	20 55 852 A
EP	01 73 380 A1
EP	00 66 953 A2
EP	00 32 175 A2

BEST AVAILABLE COPY

54 Funktionalisierte Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in thermoplastischen Formmassen

57 Durch radikalische Festphasenpfropfpolymerisation von Funktionsmonomeren mit mindestens einer funktionellen Gruppe, ausgewählt unter Mono- und Dicarboxyl- bzw. davon abgeleiteten Gruppen, insbesondere Anhydridgruppen, sowie Hydroxy-, Epoxy-, Amino- und Silangruppen, gegebenenfalls in Abmischung mit 1 bis 99%, bezogen auf die Gesamtmonomermasse, eines Zusatzcomonomers, insbesondere aus der Gruppe der Styrene und/oder (Meth-)Acrylate, mit einem auf die Pfropfproduktmasse bezogenen polymerisierten Monomeranteil von 0,05 bis 50% auf ein olefinisches und/oder dienisches Rückgratpolymer(compound), einschließlich hydrierte konjugierte dienische Homo-, Co- und besonders Blockcopolymer-Rückgrate, die einen vor der Funktionalisierungsreaktion hinzugefügten Anteil eines mineralischen und/oder nativen Öls enthalten, werden funktionalisierte Polymere, vorzugsweise carboxylierte thermoplastische Elastomere (TPE-S, TPE-O) erhalten, die sich durch eine verbesserte Adhäsionsfestigkeit und besonders Schlagzähwirkung bei ihrer Einarbeitung in zahlreiche thermoplastische Formmassen, Polymerblends und -composites auszeichnen.  
Bevorzugt sind (gesättigte) paraffinische/naphthenische Prozeßöle die in Mengen zwischen 10 Masseteilen und Maximalkonzentrationen entsprechend 20 bis 400 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat, unter Berücksichtigung der aufrechtzuerhaltenen trockenfließfähigen Konsistenz des Rückgratpolymeren eingesetzt werden.

DE 195 02 206 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 98 602 031/91

43/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft funktionalisierte Polymere mittels radikalischer Festphasenpfropfpolymerisation von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten, funktionelle Gruppen besitzenden Verbindungen auf olefinische und/oder dienische Thermoplaste und Elastomere, das Verfahren ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in thermoplastischen Formmassen.

Es ist bekannt, sowohl olefinische Homo- und Copolymere als auch dienische Homo- und statistische bzw. alternierende Co- sowie besonders Blockcopolymere, vielfach auch in selektiv hydrierter Form, für die ein breiter anwendungstechnischer Bereich, d. h. von den üblichen Thermoplasten bis hin zu technisch bedeutenden Kautschuken und thermoplastischen Elastomeren (TPE) vorhanden ist, für verschiedene wichtige Einsatzgebiete durch Ein- bzw. nachträgliches Aufpolymerisieren von spezielle funktionelle Gruppen besitzenden Monomeren (sogenannte Funktionsmonomere) in die Stamm- bzw. auf die Rückgratpolymerkette gezielt chemisch zu modifizieren.

Als Rückgratpolymerisate können außer den Homopolyolefinen (PO), wie Polyethylenen (PE) und Polypropylenen (PP), vor allem olefinische und/oder dienische Copolymere und Blockcopolymere, insbesondere Ethylen/Propylen-Copolymere (EPM), Ethylen/Propylen/Dien(Dicyclopentadien und/oder Norbornen)-Terpolymere (EPDM), Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA, EVM), Ethylen/(Meth-)Acrylat-Copolymere (EAM), Styren/Ethylen-Butylen/Styren-(SEBS) und Styren/Ethylen-Propylen/Styren-Dreiblockcopolymere (SEPS), einschließlich ihrer Mischungen untereinander, wie EPM bzw. EPDM/PO (PE und/oder PP) und SEBS bzw. SEPS/PO und/oder EPM bzw. EVA, und nicht zuletzt auch die klassischen Kautschuke auf Basis konjugierter Diene, wie 1,4 cis-Polybutadien (BR), Polyisopren (IR) bzw. Naturkautschuk (NR), statistische Styren/Butadien-Copolymere (SBR), Acrylnitril/Butadien-Copolymere (NBR) und Styren/Butadien oder Isopren-Zweiblockcopolymere (SB, SI) bzw. die entsprechenden Drei- bzw. Vierblockcopolymeren (SBS, SIS bzw. SBSB und dgl.) oder radiale Styren/Butadien-Blockcopolymere  $((S-B)_n X$  mit  $n = 3-12$ ,  $X$  = Kupplungsagens) eingesetzt werden. Neben der Verwendung der funktionalisierten Basispolymeren als adhäsionsfestes Folien- und Beschichtungsmaterial (US 4.394 485), sind sie vor allem als gut haftende bzw. verträgliche Komponente in Verbundfolien, Laminaten und bevorzugt in unterschiedlichen thermoplastischen Formmassen geeignet.

Die besonders auf dem Automobil-, Haushaltsgeräte- und Elektro- bzw. (Mikro-)Elektroniksektor verwendeten technischen Thermoplaste benötigen generell einen Haft- bzw. Verträglichkeitsvermittler, insbesondere gegenüber anderen Polymerkomponenten aber auch Nichtpolymermaterialien, der zumeist gleichzeitig eine deutliche (Kerb-)Schlagzähverbesserung bewirkt.

Von den für obengenannte Einsatzgebiete in der Regel verwendeten Thermoplasten, die vielfach aufgrund ihrer endständigen reaktiven Gruppen chemisch gut modifizierbar sind, besitzen vor allem die Polyamide und gesättigten Polyester, weiterhin thermoplastische Polyurethane, Polyphenylether, Polyphenylensulfide u. a., einschließlich ihrer Kombinationen untereinander sowie Blends unter Einbeziehung weiterer Thermoplaste, insbesondere PO, Polystyrene (PS) bzw. Styrencopolymerer, die größte Bedeutung. (DE 26 22 973 bzw. US 4.174 358, US 4.172 859; EP 0279 578, EP 0234 819, EP 0180 302; US 4.628 072, US 4.657 970, US 4.657 971; EP 0415 344; US 3.668 274, US 3.972 961, US 4.017 557; Ide und Hasegawa, J. Appl. Polym. Sci 18 (1974), 963, US 4.427 828, US 4.508 874, US 3.972 961, US 4.017 557, US 4.863 996; WO 87/00540, WO 86/04076; US 4.594 386; WO 88/07065).

Die Modifizierung der olefinischen sowie auch (ungesättigten) dienischen Polymeren kann nach verschiedenen Pfropfpolymerisationsverfahren erfolgen.

Aufgrund ihrer Unwirtschaftlichkeit sowie der insgesamt geringen erreichbaren Modifizierungsgrade haben Lösungs- und Dispersions-Pfropftechnologien, die auf der Verwendung flüssiger organischer und/oder wäßriger Trägerphasen beruhen (EP 0074811, EP 0187659, DE 20 23 154, DE 23 29 780, DE 24 20 942), zur Funktionalisierung olefinischer Rückgrate keine oder nur geringe kommerzielle Bedeutung.

Auch unhydrierte sowie selektiv hydrierte Styren/konjugierte Dien-Blockcopolymere können — analog zur Maleinisierung von Polyisopren (JP 20294/74) — mittels Pfropfung von Mono- und Dicarbonsäuren und deren Derivaten, insbesondere Maleinsäureanhydrid (MSA), in einem organischen Lösungsmittel funktionalisiert werden (US 4.308 353, EP 0173 380).

Aber auch hierfür hat sich das Arbeiten mit großen Mengen an Lösungsmitteln, einschließlich deren Rückgewinnung/Wiederaufbereitung sowie die Berücksichtigung physiologischer sowie brandschutztechnischer Aspekte, als Hindernis für eine kommerzielle Nutzung herausgestellt.

Die überwiegende Anzahl an verwendeten funktionalisierten olefinischen Thermoplasten/Elastomeren wird im technischen Maßstab mittels radikalischer Schmelzpfropfung, im allgemeinen in einem Extruder oder Knetter bei Temperaturen zwischen 150 und 300°C, hergestellt (EP 0128775, EP 0235876, EP 0266221, EP 0287140, EP 0299499, EP 0371001, DE 16 94 126, DE 22 42 324, DE 23 26 589, DE 24 01 149, US 3873643, US 3987122, US 4578429, US 4927889).

Auch ungesättigte Styren/Butadien/Styren-Dreiblockcopolymere (SBS) werden durch Aufpfropfen von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten, insbesondere MSA, unter Schmelzemischbedingungen in Abwesenheit eines radikalischen Initiators unter Verwendung von Radikalinhibitoren zwecks Unterdrückung unerwünschter Vernetzungen bzw. Gelbildungen funktionalisiert (US 4.292 414). Um eine solche Additions-Funktionalisierung, auch als "ENE"-Reaktion bezeichnet, durchzuführen, ist ein Mindestanteil an ungesättigten Bindungen in den dienischen Weichsegmenten notwendig.

Da auch die selektiv hydrierten Styren/Dien/Blockcopolymeren über einen zumeist geringen (zwischen 0,2 und 20%) aber ausreichenden Grad an Restungsättigkeit in ihren Olefinblöcken verfügen, sind diese mittels "ENE"-Reaktion funktionalisierbar (US 4.427 828, US 4.508 874, EP 0155995). Bei Verwendung von MSA als Funktionsmonomer führt die MSA-Addition zu bevorzugt in Allylstellung angehängten Bernsteinsäureanhydridgruppen, die thermisch äußerst instabil sind und relativ leicht wieder abgespalten werden ("Kontra-

ENE"-Reaktion).

Die in der Schmelze modifizierten SBS— oder auch SIS-Dreiblockcopolymeren, einschließlich ihrer durch ein-, zwei- oder dreiwertige Metallionen vernetzten Produkte, können zur verarbeitungs- und anwendungstechnischen Ausrüstung von Polystyren (PS) (US 4.308 353), PS/PO-Mischungen (DE 42 17 470, DE 36 43 008, US 4.518 681, EP 0289926, EP 0310051) sowie für die Modifizierung technischer Thermoplaste und Hochleistungskunststoffe, wie besonders Polyamide (PA), thermoplastische Polyester wie Polyethylen- und Polybutylenterephthalat (PET und PBT), Polycarbonate (PC) und Polyestercarbonate (PEC), Polyphenylenether (PPE), Polyphenylensulfide (PPS), thermoplastische Polyurethane (TPU), Polyoxymethylene (POM), Polymethacrylate (PMMA), verseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere/Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere mit unterschiedlichem Verseifungsgrad (EVAL) und andere, einschließlich deren Blends mit Styrenpolymeren und PO, verwendet werden (GB 2053238). Thermisch stabilere und im wesentlichen unvernetzte (gelfreie) Pfropfprodukte mit insgesamt verbesserten verarbeitungs- und anwendungstechnischen Eigenschaften werden durch Aufpfropfen von carboxylgruppenhaltigen Monomeren und deren Derivaten, insbesondere MSA, auf Blockcopolymeren mit geringem ethylenischen Un sättigungsgrad im polymerisierten Dienblock, insbesondere SEBS und SEPS mit einer zumeist hohen 1,2-Konfiguration entsprechend hoher Vinylgruppengehalte der Dien-Mittelblöcke im unhydrierten Ausgangsprodukt (SBS und SIS), im allgemeinen unter Schmelzepfropfbedingungen bei Verwendung eines radikalischen peroxidischen Initiators im Extruder erhalten (EP 0173380, EP 0262691, EP 0371001, EP 0282664, US 4.578 429, US 4.628 072, US 4.657 970, US 4.657 971).

In diesem Falle findet die Pfropfung des MSA oder der anderen Funktionsmonomeren — im Unterschied zur "ENE"-Addition — überwiegend an den tertiären und sekundären Kohlenstoffatomen der Olefin (EB bzw. EP)-Segmente statt (US 4.578 429).

Die Funktionalisierung in Form einer Maleinisierung bzw. Carboxylierung in der Schmelze ist trotz ihrer vielfach technischen Nützung mit einer Reihe von allgemeinen Problemen behaftet. Das ist vor allem auf die hohen Temperaturen, im allgemeinen zwischen 200 und 300°C im Extruder oder Knetter unter hohen Scherkräften, und den damit verbundenen unerwünschten Reaktionen, insbesondere Polymervernetzungs- und -abbaureaktionen sowie Nebenreaktionen (Homopolymerbildung) und/oder geringe bzw. nur teilweise Polymerisation (Entweichen der flüchtigen Monomeren) der Funktionsmonomeren zurückzuführen.

Da die Schmelzepfropfung unter obengenannten Bedingungen insgesamt in kurzen Reaktionszeiträumen, im allgemeinen zwischen etwa 3 und maximal 20 Minuten, erfolgt sein muß, beschränken sich die möglichen Schmelzepfropfsysteme auf solche Reaktanten und Komponenten, die — unter gleichzeitiger Sicherung ihrer chemischen Stabilität, der weitestgehenden Verhinderung ihres Entweichens aus der Reaktionszone sowie der Vermeidung ihrer korrodierenden Wirkung auf das Werkzeugmaterial — sich im Reaktionsmedium gut verteilen und zwar nicht schlagartig (Gefahr einer hohen Homopolymerbildung bzw. geringen Pfropfausbeute und eines sehr niedrigen Pfropfgrades) aber in der kurzen verfügbaren Reaktionszeit fast vollständig umgesetzt sein müssen.

Aus dem Vorhergesagten kann geschlußfolgert werden, daß sich höhere Monomer- und auch Initiatorkonzentrationen zwecks Erreichung höherer Funktionalisierungsgrade von vornherein verbieten. Deshalb sind praktisch nur wenige Funktionsmonomere, außer dem bevorzugt verwendeten MSA zumeist nur höhere ungesättigte (Di-)Carbonsäuren bzw. deren Anhydride, für die Pfropfung auf die verschiedenen Rückgratpolymere gut geeignet.

Damit ist die Variationsmöglichkeit hinsichtlich der Einstellbarkeit der Konzentration an Carboxyl- bzw. Säureanhydridgruppen oder auch an anderen funktionellen Gruppen und damit der adhäsiven (Haft- bzw. Verträglichkeits-) Wirkung stark eingeschränkt.

Wird die Pfropfreaktion unterhalb der Polymer-Rückgrat-Schmelztemperatur, im allgemeinen zwischen 40 und 130°C unter Ausschluß flüssiger wäßriger und/oder organischer Suspensions(Emulsions)- bzw. Lösungsmittelphasen, einschließlich des (der) Monomeren selbst als eigenständig flüssige Phase, durchgeführt, können besonders aus überwiegend Styren und einem Funktionsmonomer, wie Acrylsäure, zusammengesetzte Monomermischungen in speziell ausgebildeten PO bzw. Olefincopolymer/Monomer-Gelmischphasen (DD 1 35 622) oder — bei Vorliegen der Monomeren im gasförmigen Zustand (IT 867340, US 3.162.697) — in Form einer Gasphasenpfropfung (JP 03285936, JP 03285937, JP 03285938), letztere insbesondere zur Herstellung von Verträglichkeitsvermittlern für PA/PO-, PC/PO- und PBT/PO-Blends, copolymerisiert werden.

Im Unterschied zu der in der Polymerschmelze oder auch in flüssigen wäßrigen und/oder organischen Medien durchgeführten Pfropf-Funktionalisierung der als Rückgratpolymeren verwendeten Thermoplaste und Elastomere kann dieses Pfropfpolymerisationsverfahren aufgrund der "festen" Konsistenz der Reaktionsmischung bis zum Monomerendumsatz als Festphasenpfropfung bezeichnet werden.

Eine Reihe der für die Schmelze-Funktionalisierung grundsätzlichen Nachteile wird durch die Anwendung der äußerst wirtschaftlich durchführbaren radikalischen Festphasenpfropftechnologie vermieden bzw. abgeschwächt, wobei die verschiedenen möglichen Rückgratpolymeren — praktisch von den Thermoplasten (PO, wie PE und PP oder EVA) über die thermoplastischen Elastomeren (TPE), insbesondere solchen auf Basis von hartem PS-Segment/weiches (elastisches) Dien- oder Olefinoligomer-Segment/hartes PS-Segment (TPE—S) oder von vernetzten EP(D)M/PO-Compounds (TPE—O) bis hin zu den Elastomeren (EPM, EPDM, EVM; BR, IR, SBR, NBR; SB, SI) — sowie die unterschiedlichen Pfropfmonomeren bzw. Pfropfmonomergemische, einschließlich Zusammensetzungen aus Funktions- und nicht-funktionellen Zusatz-Comonomeren, unter Berücksichtigung der für die einzelnen Pfropfsysteme spezifischen Bedingungen eingesetzt werden können (DD 1 36 971, DD 2 75 159, DD 2 75 160, DD 2 75 161, DD 2 66 358, DD 2 90 431, DD 2 90 432, DD 3 00 977, DE 41 23 972, DE 42 17 469, DE-A P 4342605.0, EP 0469693, EP 0263887, EP 0265527).

Ein nicht bzw. für eine ganze Reihe interessanter Pfropfsysteme nur unzureichend gelöstes Problem der mittels Festphasenpfropftechnologie erhaltenen funktionalisierten Thermoplaste/Elastomeren sind deren gene-

rell sehr hohen Vernetzungsgrade, die zwar für verschiedene Einsatzgebiete sogar vorteilhaft sein können, aber für andere Verwendungen sehr nachteilig sind. Das betrifft vor allem die zu funktionalisierenden anspruchsvollen und gleichzeitig wesentlich teureren Kautschuke und TPE, insbesondere solche mit höheren Molekulargewichten ( $M_w \geq 100.000$ ), sowie die Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Monomeren in höheren Konzentrationen ( $> 2$  Masse-%) bei gleichzeitiger Sicherung hoher Monomerumsätze und Pffropfausbeuten, beides wesentliche Voraussetzungen für hochwirksame Schlagzähmodifikatoren, insbesondere im Tieftemperaturbereich ( $0^\circ\text{C}$  bis ca.  $-50^\circ\text{C}$ ), unter Berücksichtigung eines insgesamt hohen mechanischen und thermischen Eigenschaftsniveaus und einer guten Verarbeitbarkeit der mit den funktionalisierten Polymeren modifizierten thermoplastischen Formmassen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, funktionalisierte Polymere unter Verwendung olefinischer und/oder dienischer Rückgratpolymerer sowie verschiedener  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Verbindungen mit funktionellen Gruppen (Funktionsmonomere) auf der Grundlage einer ökonomischen Pffropftechnologie bei gleichzeitiger Ausschaltung der unter Pffropfpolymerisationsbedingungen in flüssiger wäßriger und/oder organischer Phase oder in der Schmelze auftretenden Nachteile, insbesondere in bezug auf die eng begrenzte Wahl der Funktionalitätseinstellung der olefinischen und/oder dienischen Pffropfsubstrate und des damit eingeschränkten Pffropfproduktkennwertniveaus, mit einer gegenüber den mittels bekannter Festphasenpffropfpolymerisation erhaltenen Pffropfprodukten höherer Adhäsionsfestigkeit bzw. Modifizierungswirkung beim Einsatz als Haftvermittler/Schlagzähmodifikator in einer großen Anzahl von thermoplastischen Formmassen zu entwickeln. Erfindungsgemäß enthalten die funktionalisierten Polymeren auf Basis von olefinischen Homo- und/oder (Block-)Copolymeren und/oder konjugierten dienischen Homo- sowie statistischen bzw. alternierenden Copolymeren und/oder Blockcopolymeren, einschließlich der entsprechenden selektiv hydrierten Polymeren, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 10.000 bis 1.000.000 als Rückgratpolymere und von 0,05 bis 50 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat, mindestens einer aufgepfropften Moleküleinheit, enthaltend mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt unter Mono- und Dicarboxylgruppen, einschließlich davon abgeleiteten Gruppen, wie Amid- bzw. Imid-, Halbester- und besonders Anhydridgruppen, Hydroxy- und Epoxygruppen, Aminogruppen und Silangruppen, sowie gegebenenfalls mindestens einer weiteren cogeopfropften Moleküleinheit ohne die genannten funktionellen Gruppen, wie Styren- bzw. substituierte Styren- und/oder (Meth-)Acrylateinheiten, in einem Massenverhältnis Monomer(e) mit funktionellen Gruppen (Funktionsmonomer(e)) zu Monomer(e) ohne genannte funktionelle Gruppen (Zusatzcomonomer(e)) 1 bis 100% zu 0 bis 99%, wobei der auf die Rückgratpolymermasse bezogene Gesamtanteil an aufgepfropften Funktions- plus Zusatzcomonomeren 0,05 bis 50% beträgt, einen vor der Funktionalisierungs-Pffropfreaktion hinzugefügten Anteil eines mineralischen, insbesondere paraffinischen und/oder naphthenischen und/oder aromatischen Öls und/oder eines nativen, insbesondere pflanzlichen Öls in einer Menge von 10 Masseteilen bis zu einer Maximalkonzentration entsprechend der Aufnahmefähigkeit der als Rückgratpolymerisate eingesetzten Polymeren unter Aufrechterhaltung ihrer trocken-fließfähigen Konsistenz in den Grenzen von 20 bis 400 Masseteilen, insbesondere bis 200 Masseteilen, jeweils bezogen auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat.

Der Zusatz einer — unter Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des einzelnen Rückgratpolymerisates — in weiten Grenzen wählbaren Ölmenge, der besonders auch eine kostenverringende Handlung ist, führt zu funktionalisierten Pffropfprodukten mit einer überraschend breit variierbaren Modifizierungswirkung bei ihrer Einarbeitung in unterschiedliche thermoplastische Formmassen, einschließlich Polymerblends und -composites.

Bei geeigneter Wahl des Pffropfsystems, vor allem unter Verwendung spezieller thermoplastischer Elastomere mit höheren Molekulargewichten ( $M_w \geq 200.000$ ) als Rückgratpolymere, die sich generell ohne Ölzusatz nur schwierig, insbesondere nur mit geringer Pffropfausbeute, funktionalisieren lassen, sowie Acryl- und/oder Methacrylsäure bzw. ihren Homologen und/oder MSA sowie weiteren Funktionsmonomeren, die bis zu Pffropfgraden  $\geq 2$  Masse-% auf das Rückgrat gepfropft werden, werden funktionalisierte, vorzugsweise carboxylierte Polymere erhalten, die einer Vielzahl thermoplastischer Formmassen eine hohe, oft sprunghaft ansteigende Tieftemperaturzähigkeit unter Sicherung aller anderen wichtigen anwendungs- und verarbeitungstechnischen Eigenschaften auf dem erforderlichen Niveau für anspruchsvolle Einsatzgebiete verleihen. Hierin offenbart sich auf überraschende Weise die erfindungsgemäße Lösung, die unmittelbar auf die spezifischen technologischen Möglichkeiten der Festphasen-Pffropfmodifizierung unter Verwendung einer recht breiten Palette an verwendbaren Rückgratpolymeren sowie Funktionsmonomeren und gegebenenfalls Zusatzcomonomeren zurückzuführen ist.

Neben der generellen Verwendbarkeit der nativen Öle, insbesondere von pflanzlichen Ölen (Glyceride von überwiegend ungesättigten Fettsäuren), wie z. B. Rüb- bzw. Rapsöl, Sojaöl usw., ferner auch von tierischen Ölen (Glyceride von überwiegend gesättigten Fettsäuren) (ULLMANN Bd. 11, S. 455—524 "Fette und Öle"; Verlag Chemie Weinheim 1976), sind besonders die bekannten gesättigten Mineralöle, die zum paraffinischen, zum relativ naphthenischen bzw. naphthenischen, zum relativ aromatischen bzw. aromatischen Prozeßöltyp gehören und vielfach in Gummiprodukten als Mineralölweichmacher eingesetzt werden, für die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polymeren geeignet. Auch andere ölige Kohlenwasserstoffprodukte, wie z. B. flüssige Polybutene, sind in den erfindungsgemäßen Produkten einsetzbar.

Besonders bevorzugt werden mineralische Öle vom paraffinischen oder relativ naphthenischen bzw. naphthenischen Prozeßöltyp, die eine Kohlenstoffverteilung  $C_{\text{Aromat}}$  zu  $C_{\text{Naphthen}}$  zu  $C_{\text{Paraffin}}$  von 0 bis 10 zu 20 bis 45 zu 45 bis 80 aufweisen und denen Viskositäts-Dichte-Konstanten (VDK) zwischen 0,80 und 0,90 zuzuordnen sind (E. Balint, Gummi, Fasern, Kunststoffe (GAK) (1993)6, S. 286—290).

Mögliche Ölzusätze zum Schmelze- oder auch Lösungspffropfpolymerisationsansatz sind zwar bekannt (EP 0173380, EP 0266221), haben aber nur eine untergeordnete Bedeutung bzw. stellen keine zwingende, den Pffropfprozeß und besonders die Eigenschaften der funktionalisierten Pffropfprodukte wesentlich beeinflussende Maßnahme dar. Das ist auch nicht zu erwarten, denn aufgrund der spezifischen Schmelze- und Lösungspffropf-

dingungen ist ein solcher Zusatz nicht bzw. nur im geringen Umfang wirksam, da das Öl, vor allem bei Verwendung höherer Anteile, sich größtenteils außerhalb der Reaktionsphase befindet, was darüber hinaus zu empfindlichen technisch-technologischen Störungen innerhalb des Gesamtprozesses führt.

Außerdem wird bei der Herstellung von in der Schmelze maleinisierten selektiv hydrierten Styren/Dien-Blockcopolymeren die Wirksamkeit von Öl als ein dem Pffropfpolymerisationsansatz hinzusetzbarer Fließverbesserer an keiner Stelle belegt (EP 0173380).

Und auch der mögliche Mineralölzusatz zum Schmelzepfropfansatz bei der Herstellung ausschließlich peroxidisch hochvernetzter (hochgelhaltiger) pffropffunktionalisierter Olefinelastomere, die als Polyamid-Schlagzähmodifikatoren fungieren (EP 0266221), ist eine begrenzte und nur auf die Schmelzepfropfung bezogene, in keinerlei Zusammenhang mit der vorliegenden erfindungsgemäßen Aufgabenstellung stehende Maßnahme.

Im allgemeinen werden die kostenaufwendigeren thermoplastischen Elastomeren, wie die TPE—S auf Basis von ungesättigten und selektiv hydrierten (gesättigten) Styren/Dien-Blockcopolymeren, gegebenenfalls auch in funktionalisierter Form, nicht direkt eingesetzt, sondern unter Berücksichtigung optimaler Gebrauchseigenschaften sowie eines deutlich kostengünstigeren Einsatzes mit unterschiedlichen Zuschlagstoffen "verschnitten", wobei ein breiter Bereich von TPE—S in Härteeinstellungen von <30 Shore A bis >65 Shore D einstellbar ist, bzw. als elastifizierende Komponente oder Schlagzähmodifikator thermoplastischen Formmassen hinzugesetzt.

Bekannt in diesem Zusammenhang ist auch die für Elastomere übliche Öl-Streckung, d. h. der Zusatz eines mineralischen Prozeßöls — nicht als Bestandteil des Polymerisationsansatzes, sondern unmittelbar bei der Herstellung der verarbeitungsfähigen-Kautschukmischung — in Mengen von 50 bis 300 Masseteilen auf 100 Masseteile Elastomer, z. B. TPE—S in Form einer Mischung aus SEBS und maleinisiertem SEBS, die gegebenenfalls als weitere Komponente ein PO (US H 1022) oder generell weitere Elastomere und Harze enthalten kann (EP 0085115, EP 0216347).

Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polymeren, insbesondere die carboxylierten thermoplastischen Elastomeren des Typs TPE—S und auch TPE—O, zeichnen sich gegenüber bekannten funktionalisierten Thermoplasten/Elastomeren, hergestellt nach der kommerziell angewandten Schmelzepfropftechnologie oder der äußerst unwirtschaftlichen Pffropffunktionalisierung in flüssiger organischer bzw. wässriger Phase oder auch der Festphasen-Pffropffunktionalisierung ohne Ölzusatz im Pffropfpolymerisationsansatz, sowie gegenüber den nach diesen Verfahren erhaltenen funktionalisierten Produkten, die erst nach erfolgter Funktionalisierungsreaktion überstreckt worden sind, durch eine deutlich höhere Modifizierungswirkung aus.

Das drückt sich vor allem — unter Berücksichtigung der erst mittels erfindungsgemäßer Lösung erreichbaren Zugänglichkeit der breiten Rückgratpolymer-Palette, besonders hinsichtlich hochmolekularer TPE ( $M_w \geq 200.000$ ) — auch im sprunghaften Anstieg der Zähigkeit, insbesondere der Kerbschlagzähigkeits-Kennwerte bei tiefen Temperaturen ( $0^\circ\text{C}$  bis ca.  $-50^\circ\text{C}$ ), der mit den erfindungsgemäßen pffropffunktionalisierten Polymeren ausgerüsteten thermoplastischen Formmassen — bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung bzw. sogar zumeist Erhöhung des gesamten mechanischen Niveaus (Festigkeits- und Steifigkeits- sowie Härte-Kennwerte) und der Wärmeformbeständigkeit gegenüber den mit bekannten vergleichbaren Modifikatoren ausgerüsteten Polymerformmassen — aus.

Da bei Verwendung vor allem der erfindungsgemäßen funktionalisierten TPE mit deutlich geringeren Anteilen — im Vergleich zu den bekannten, etwa gleiche oder ähnliche Funktionalisierungsgrade aufweisenden TPE — die gewünschte Modifizierungswirkung erreicht wird, resultiert aus dem Einsatz der erfindungsgemäßen Produkte außer der durch die Öl-Streckung schon an sich erreichten verbesserten Wirtschaftlichkeit eine zusätzliche Kosteneinsparung.

Als mögliche Rückgratpolymere für die Herstellung der erfindungsgemäßen funktionalisierten Polymeren kann die breite Auswahl an bekannten olefinischen Homo-, gesättigten und ungesättigten Copolymeren sowie Blockcopolymeren genutzt werden.

Die wichtigsten verwendbaren Polyolefine (PO) sind: Polyethylene mit niedriger Dichte ( $0,900 - 0,932 \text{ g/cm}^3$ ), einschließlich geringe Anteile ( $\leq 3 \text{ Masse-\%}$ ) an höheren Olefinen enthaltend, nach dem Hochdruckverfahren (PE—LD); lineare Polyethylene niedriger Dichte ( $0,915 - 0,935 \text{ g/cm}^3$ ) mittels Niederdruckpolymerisation (PE—LLD) (H. Münstedt u. H.-J. Walter, Kunststoffe 83(1993)10, S. 725—728);

Polyethylene hoher Dichte ( $0,940 - 0,980 \text{ g/cm}^3$ ) mittels unterschiedlicher Niederdruck- bzw. Mitteldruckpolymerisationsverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung geringer Mengen an höheren Olefinen erhalten (PE—HD) (C. Gondro, Kunststoffe 83 (1993) 10, S. 729—732);

isotaktische Polypropylene (PP), einschließlich die durch Einpolymerisieren höherer Olefine erhaltenen Random- oder Blockcopolymeren, bevorzugt hergestellt mittels Suspensions(Slurry)-, Gasphasenverfahren oder einer Kombination aus Masse(Bulk)- und Gasphasenpolymerisation, wobei neben den Standardprodukten auch solche, die den technischen Kunststoffen in wichtigen Eigenschaften entsprechen und unter der Bezeichnung "PP based Advanced Materials" (PPAM) gehandelt werden, verwendet werden können (... Kunststoffe 83 (1993) 10, S. 732—737);

weitere olefinische Homopolymere, wie Polybuten-1 (PB), Polyisobutyl (PIB) und  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Polyolefine.

Die wichtigsten Olefincopolymeren sind:

Unpolare Co- und Terpolymere auf Basis der Polymerisation von Olefingemischen, gegebenenfalls unter Zusatz nicht-konjugierter Diene (Dicyclopentadien, 5-Ethyliden-2-norbornen u. a.), wie z. B. die elastomeren peroxidvernetzbaaren Ethylen/Propylen-Copolymeren (EPM) und die schwefelvernetzbaaren Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymere (EPDM), einschließlich die entsprechenden EP(D)M/PO (PE, PP)-Compounds, Vertreter der TPE—O-Klasse (W. Hofmann, Kunststoffe 74 (1994) 2, S. 109—111; ebenda 80 (1990) 10, S. 1204—1209, 1210—1212).

Außer den unpolaren Olefincopolymeren können auch aus Olefin — sowie Vinylester — und/oder (Meth-)Acryl-

säure-estereinheiten aufgebaute polare olefinische Copolymere als Rückgratpolymerisate eingesetzt werden. Bevorzugt geeignet ist die breite Palette an Ethylen-Vinylacetat (VA)-Copolymeren (EVA) mit unterschiedlicher Zusammensetzung entsprechend VA-Gehalten von etwa 5 bis 95 Masse-%, einschließlich dem Teilbereich der Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke (EVM) mit einem VA-Gehalt zwischen etwa 40 und 80 Masse-% (H. Streib u. a., Kunststoffe 67 (1977) 3, S. 118—121; E. Rohde, Kautsch. + Gum.-Kunstst. 45 (1992) 12, S. 1044—1051; K. Adler u. K.-P. Paul; Kunststoffe 70 (1980) 7, S. 411—418; DE 11 26 613, DE 14 95 660, DE 14 95 767, DE 29 27 088).

Weiterhin können die entsprechend der breiten EVA/EVM-Palette zusammengesetzten Ethylen/Acrylat-Kautschuke (AEM), z. B. Ethylen/Ethylacrylat-(EEA), Ethylen/n-Butylacrylat-(EBA) sowie Ethylen/(Methyl-)Methacrylat-Copolymere (EMA) als Rückgratpolymere eingesetzt werden.

Eine relativ neue und sehr erfolgversprechende Olefinpolymer-Produktklasse mit gezielt steuer- und variierbaren Mikrostrukturen und Molekulargewichten ist durch Anwendung von Metallocen-Katalysatoren, auch in bezug auf ihre Wirkungsweise als "Single-site"-Katalysatoren bezeichnet, erschlossen worden. (EP 0416815; J. Okuda, Nachr. Chem. Tech. Lab. 41 (1993) 1, S. 8—14; R. Mühlhaupt, Nachr. Chem. Tech. Lab. 41 (1993) 12, S. 1341—1351).

Mit der Metallocen-Technologie können besonders Olefincopolymere aus Ethylen (Propylen) und höheren  $\alpha$ -Olefinen, vorzugsweise Octen, dessen anteilige Menge im Reaktor über die Zahl der C<sub>6</sub>-Seitenketten entscheidet, erhalten werden. Als Rückgratpolymere entsprechend vorliegender Erfindung können bevorzugt verschiedene schon kommerziell vertriebene bzw. kurz vor der Markteinführung stehende Olefincopolymere dieser neuen Produktklasse verwendet werden.

Das betrifft vor allem die aus überwiegend Ethylen und bis maximal 20% aus Octen erhaltenen Copolymeren, bekannt unter der Bezeichnung Polyolefin-Plastomere (POPs), sowie die entsprechenden "weicheren" Copolymeren mit mehr als 20% Octen und als Polyolefin-Elastomere (POEs) bezeichnet, weiterhin die cycloaliphatischen Olefinhomo- und -copolymeren sowie Styren/Ethylen-Copolymerisate mit hohem Styrenanteil und hohem Molekulargewicht und auch — analog syndiotaktischen Polystyrenen (SPS) — die syndiotaktischen Polypropylene (SPP) (J. Wolters, Kunststoffe 83 (1993) 12, S. 985—987).

Eine weitere Gruppe verwendbarer Rückgratpolymerer sind die im Unterschied zu den amorphen POPs und POEs auf dem Markt befindlichen teilkristallinen thermoplastischen Blockcopolymeren, die aus kristallinen (harten) PO-Blöcken, zumeist PE-Blöcken mit Schmelztemperaturen von etwa 95 bis 110°C, sowie amorphen (weichen) PO-Blöcken mit Glasumwandlungstemperaturen zwischen -40 und -60°C bestehen.

Letztlich können auch chlorierte Polyethylene (PE—C, CM) und chlorsulfonierte Polyethylene-Kautschuke (CSM) als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymerkomponenten verwendet werden.

Generell sind als Rückgratmaterialien Compounds, bestehend aus mindestens zwei verschiedenen olefinischen Thermoplasten und/oder (vernetzten oder unvernetzten) Elastomeren, gegebenenfalls unter Zusatz eines faserigen oder besonders teilchenförmigen Füllstoffs aus der Reihe der bekannten Sortimente in den üblichen Konzentrationen von ca. 5 bis 100 Masseteilen, vorzugsweise von 10 bis 50 Masseteilen, bezogen auf jeweils 100 Masseteile polymeres Rückgratmaterial, einsetzbar.

Eine bevorzugte Stellung als verwendbare Rückgratmaterialien nehmen die olefinischen/vinylaromatischen Blockcopolymeren ein. Sie werden durch selektive Hydrierung (GB 1030306, US 3700633) von unterschiedlich strukturierten (linearen und radialen) Blockcopolymeren aus monovinylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffsegmenten (Polyvinylarylblöcken), vorzugsweise aus Styren bzw. alkylierten und/oder halogenierten Styrenen aufgebauten Blöcken (S), und konjugierten Dien-Segmenten, vorzugsweise aus Butadien-(1,3) oder Methylbutadien-(1,3) (Isopren) aufgebauten Blöcken (B oder I), wobei die unterschiedlichen Blöcke scharf voneinander getrennt sein oder "verschmierte" Übergänge (tapered section) aufweisen können, mit olefinischen Unsatigungsgraden von im allgemeinen  $\leq 20\%$ , vorzugsweise  $\leq 5\%$ , erhalten.

Besonders geeignet sind die durch selektive Hydrierung von Styren/Butadien/Styren-Dreiblockcopolymeren (SBS), deren Butadienmittelblock einen Vinylgruppengehalt zwischen 10 und 80%, vorzugsweise zwischen 25 und 65%, aufweist, erhaltenen Styren/Ethylen-Butylen/Styren-Dreiblockcopolymeren (SEBS) sowie die entsprechenden aus den Styren/Isopren/Styren-Dreiblockcopolymeren erhaltenen Styren/Ethylen-Propylen/Styren-Dreiblockcopolymeren (SEPS) mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_w$  zwischen 20.000 und 1.000.000.

Aufgrund des thermodynamisch unverträglichen Phasenverhaltens zwischen den harten schmelzbaren Vinylarylblöcken und den weichen elastischen Polydien- bzw. Polyolefinblöcken stellen diese Drei- und gegebenenfalls Mehrblockcopolymeren typische TPE (als polystyrenhaltige TPE codiert TPE—S) dar.

Zur Gruppe der TPE—S, die in Form von Rückgratpolymer-Compounds besonders günstig eingesetzt werden können, zählen vor allem SEBS/PO- bzw. SEPS/PO-Blends, wobei als PO-Komponente vorzugsweise PP, PE—LD, PE—LLD und EPM gut geeignet sind und die Compounds gegebenenfalls zusätzlich einen Füllstoffanteil zwecks Einstellung bestimmter Härten bei gleichzeitiger Erreichung einer Kostenabsenkung enthalten können.

Die morphologische Grundcharakteristik der TPE—S wird durch die genannten polymeren und/oder anorganischen Zusätze nicht oder nur unbedeutend verändert.

Generell können als Füllstoffaserige und besonders teilchenförmige Füllstoffe in einer Menge bis ca. 70 Masse-%, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Masse-%, hinzugefügt werden, wobei außer den bevorzugten kugelförmigen Calciumcarbonaten, insbesondere Kreiden, gegebenenfalls auch plättchenförmige Kalium-Aluminium-Silikate, wie z. B. Glimmer, Feldspat und Kaolin, oder Magnesium-Silikate, wie z. B. Talkum, sowie nadelförmige Calcium-Silikate, wie z. B. Wollastonite, einsetzbar sind.

Außer den genannten olefinischen Rückgratpolymeren können auch ungesättigte, im wesentlichen auf einpolymerisierte Dieneinheiten basierende Rückgratpolymere, teilweise schon unter den Olefincopolymeren mit angeführt, für die Herstellung von erfindungsgemäßen funktionalisierten Polymeren verwendet werden, insbe-

sondere Olefinterpolymere, wie z. B. unvernetztes EPDM, und Styren/konjugierte Diendreiblockcopolymere (SBS, SIS) sowie auch die entsprechenden Zweiblockcopolymeren (SB, SI) und Mehrfachblockcopolymeren, mit unterschiedlicher Struktur, symmetrisch oder unsymmetrisch, linear und sternförmig verzweigt (radial) aufgebaut (GB 985614, DE 21 25 344, DE 19 59 922, US 3281383), wobei die Blockcopolymeren ausschließlich scharfe Übergänge zwischen den Segmenten aufweisen oder auch "verschmierte", d. h. im wesentlichen statistische Copolymersegmente (tapered section) enthalten können (DE 25 50 226, DE 25 50 227, GB 888624, GB 1044862, NL 6713383).

Der Vinylgruppengehalt der aus dem konjugierten Dien gebildeten Segmenteinheit kann 10 bis 80%, vorzugsweise 25 bis 65%, betragen.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  der Styren/Dien-Blockcopolymeren liegt zwischen 20.000 und 1.000.000, vorzugsweise zwischen 50.000 und 500.000.

Dabei kann jeder PS-Block S das gleiche oder ein unterschiedliches zahlenmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  von 4.000 bis 100.000 und jeder Polydienblock B oder I ein  $\bar{M}_n$  zwischen 10.000 und 200.000 besitzen.

Als Rückgratpolymere können weiterhin Polydiene und statistische Dieneelastomere, insbesondere die handelsüblichen Butadienkautschuke (BR), Naturkautschuke (NR), Isoprenkautschuke (IR), Butylkautschuke (IIR), Styren/Butadien-Kautschuke (SBR), Acrylnitril/Butadien-Kautschuke (NBR), Chloroprenkautschuke (CR) und dgl., einschließlich die entsprechenden hydrierten Kautschuke (H-BR, H-NBR usw.), verwendet werden.

Darüber hinaus sind die durch Pfropfen von olefinischen und/oder vinylgruppenhaltigen Monomeren, insbesondere Styrenen; (Meth-)Acrylnitril und (Meth-)Acrylaten, auf Dienkautschuke sowie Olefin- bzw. Acrylatkautschuke erhaltenen Copfropfpolymerprodukte, wie besonders solche entsprechend der Monomerkombinationen Acrylnitril/Butadien/Styren (ABS), Methylethacrylat/Butadien/Styren (MBS), Methylethacrylat/Acrylnitril/Butadien/Styren (MABS) und Acrylat/Styren/Acrylnitril (ASA), als erfindungsgemäß einsetzbare Rückgratpolymere geeignet.

Die als Rückgratpolymerisate verwendeten Thermoplaste und Elastomeren, insbesondere TPE, werden pfropffunktionalisiert unter Verwendung nachfolgender bevorzugter Funktionsmonomere:

1. die mindestens über eine Mono- oder Dicarboxylgruppe oder eine davon abgeleitete Gruppe (entsprechende Derivate), insbesondere eine Anhydridgruppe, verfügen, wobei stellvertretend für diese Verbindungsklasse Acrylsäure (AS), Methacrylsäure (MAS), Fumarsäure (FS) und Maleinsäureanhydrid (MSA) sowie die entsprechenden höhermolekularen Homologen zu nennen sind,
2. die mindestens über eine Epoxy- oder Hydroxygruppe verfügen, wobei stellvertretend für diese Verbindungsklasse Glycidylmethacrylat (GMA), Hydroxyethylacrylat (HEA) und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) zu nennen sind,
3. die mindestens über eine aminische, amidische bzw. imidische Gruppe verfügen (beide letzteren auch als Derivate der o.a. 1. Funktionsmonomerkategorie einzuordnen), wobei Acrylamid und z. B. 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) typische Vertreter dieser Verbindungskategorie sind, und
4. die mindestens über eine silanische Gruppe verfügen, wie z. B. ( $\gamma$ -Methacryloyloxypropyl)-trimethoxysilan und besonders Tris-(2-methoxyethoxy)-vinylsilan als ausgewählte Vertreter dieses Funktionsmonomertyps.

Die Funktionalisierung — im allgemeinen bis zu maximal ca. 33 Masse-% aufgepfropften Funktionsmonomereanteil — ist natürlich auch mit den entsprechend über zwei oder mehr verschiedene polare funktionelle Gruppen verfügbenden Monomeren möglich.

Des gleichen können nach erfolgter Pfropf-Funktionalisierung Sekundärreaktionen an bzw. über die aufgepfropften funktionellen Gruppen, wie z. B. eine radikalische oder besonders durch Umsetzung mit metallischen Salzen oder Hydroxiden eine ionische Vernetzungsreaktion (EP 0086159) sowie auch eine Nachfolgereaktion der funktionellen Gruppen mit niedermolekularen Substanzen, die mit den gepfropften polaren Gruppen reagieren können, wie z. B. mit einem N-substituierten Imid-, Amid- oder N-substituierten Hydroxyethylmonomer (EP 0128775) oder mit Bis- oder Tris-Carbodiimiden (US 4.689.372), durchgeführt werden.

Die Funktionsmonomeren können allein oder auch als Mischung aus zwei oder mehreren Funktionsmonomeren sowie günstigerweise unter Zusatz eines oder mehrerer, vorzugsweise über keine reaktive funktionelle Gruppen bzw. nur über deutlich schwächere polare Gruppen, wie z. B. Estergruppen, verfügbare Comonomeren eingesetzt werden.

Besonders mittels Verwendung von Styrenen als Comonomer, wobei das Masseverhältnis Funktionsmonomer zu Comonomer innerhalb eines sehr weiten Bereiches, vorzugsweise von 90 bis 10% zu 10 bis 90%, variierbar ist, können — unabhängig von den anderen wählbaren Pfropfprozeß- und Produktkennwert-Steuergrößen, wie Initiatorart und -konzentration, Verhältnis vorgelegter Monomer- zum Rückgratpolymer-Anteil und nicht zuletzt durch den in weiten Grenzen hinzufügbaren Ölanteil — wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der funktionalisierten Polymere maßgeblich beeinflusst werden.

Eine zentrale Rolle für den Pfropfpolymerisationsprozeß sowie das funktionalisierte Pfropfprodukt nimmt das Prozeßöl ein.

Für die erfindungsgemäßen funktionalisierten Thermoplaste und Elastomeren hat sich eine Vielzahl unterschiedlicher Öle, die dem Rückgratpolymeren bzw. -polymercompound (ungefüllte/gefüllte) vor der Pfropffunktionalisierungsstufe hinzugefügt werden — gegebenenfalls in einer speziellen Vorcompoundierungsstufe — als geeignet erwiesen. Das betrifft in erster Linie die bekannten hochausraffinierten hochsiedenden mineralischen Öle, bevorzugt solche mit paraffinischer und/oder naphthenischer aber auch gegebenenfalls aromatischer Struktur, im allgemeinen unterhalb 300°C sich nicht zersetzend, klar und geruchlos, ohne toxische Bestandteile (für den Lebensmittelsektor geeignet).



Des weiteren können — unter Berücksichtigung des vorgesehenen speziellen Verwendungszweckes, einschließlich des Einsatzes der funktionalisierten Produkte in den verschiedenen thermoplastischen Formmassen — auch native Öle, wie besonders die bekannten pflanzlichen Öle (Rüböl, Sojaöl usw.), als erfindungsgemäßer Bestandteil im Pffropfpolymerisationsansatz verwendet werden.

Als Initiatoren sind besonders die bekannten organischen Peroxide sowie Diazoverbindungen, einschließlich entsprechende Initiatormischungen, mit einer Zehn-Stunden-Halbwertstempertur (gemessen in 1,0 m-Benzol-lösung) zwischen 40°C und 90°C, vorzugsweise die bekannten Diacylperoxide, wie z. B. Dilauroylperoxid (DLPO) und Dibenzoylperoxid (DBPO), Dialkylperoxidcarbonate und Perneodecanoate, geeignet.

Der gesamte Pffropfpolymerisationsansatz, bestehend aus Rückgratpolymer(-compound), Ölanteil, Mono-mer(en) (Funktionsmonomer und gegebenenfalls Zusatzcomonomer) und radikalischem Initiator, wird bei Raumtemperatur im Reaktor vorgelegt, in dem in einer ersten, im allgemeinen zehnminütigen bis halbstündigen Dispergierphase die Reaktionsmischung, im wesentlichen in einem nahezu trockenen bis "ölfeuchten" pulverigen und/oder krümeligen und/oder flockigen bzw. schuppen- bis blättchenförmigen und/oder grobkörnigen (granularen) Zustand, in eine pffropfpolymerisationsgünstige Form gebracht wird.

An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, daß zum Zweck der Verbesserung der Dispergierwirkung — ebenso wie für mögliche Vorcompoundierungsstufen (z. B. Mischung des Rückgratpolymerisates, gegebenenfalls unter Zusatz eines Zweitpolymeren und/oder eines Füllstoffs, mit dem Öl) — in einem Inertwasser-Medium gearbeitet werden kann, wobei der Inertwasseranteil zwischen 20 und 500 Masseteile, bezogen auf 100 Masseteile Feststoff/Öl, wählbar ist.

Prinzipiell ist auch die nachfolgende Stufe, die eigentliche Pffropffunktionalisierung, in Anwesenheit von Inertwasser als Dispergierhilfsmedium und/oder zusätzliches Wärmeübertragungs- und Wärmeabführungsmedium (unter Berücksichtigung der spezifischen Reaktorausführung, einschließlich der Rührvorrichtung) durchführbar, ohne daß sich grundsätzlich am Pffropfprozeß etwas ändert.

In der zweiten Phase, der Reaktionsphase, wird unter Einhaltung eines von den Reaktionskomponenten abhängigen Temperatur-Zeit-Regimes sowie der festgelegten Reaktionsendtemperatur, mit der auch der jeweils ausgewählte radikalische Initiator korrespondiert, im allgemeinen über einen Zeitraum zwischen 1 und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 5 Stunden, die chemische Pffropfreaktion durchgeführt.

Charakteristisches Merkmal dieser Art der Festphasenpffropfung — ohne den zuvor erwähnten möglichen Inertwasserzusatz — ist die Aufrechterhaltung der trockenen bis gegebenenfalls ölfeuchten Konsistenz des Reaktionsmediums.

Als technologisch sowie produktspezifisch besonders vorteilhaft haben sich Funktionalisierungsgrade, die bei Verwendung von 0,2 bis 10 Masseteilen AS und/oder MAS und/oder MSA oder auch GMA bzw. HPMA als Funktionsmonomere, bezogen auf 100 Masseteile Rückgratmaterial, sowie von Pffropfmonomermischungen aus den entsprechenden Funktionsmonomeren und einem unpolaren bzw. weniger reaktive polare Gruppen besitzenden Comonomeren, vorzugsweise Styren und/oder  $\alpha$ -Methylstyren und/oder einem Alkyl(meth)acrylat mit einem Masseverhältnis Funktions-/Comonomer von 1 bis 5 zu 5 bis 1 erhalten werden, erwiesen.

Die erfindungsgemäßen funktionalisierten Polymeren können aufgrund ihrer hervorragenden adhäsiven Eigenschaften als Beschichtungen auf unterschiedlichen Unterlagen, in Laminaten und dgl. (Adhesivs) eingesetzt werden.

Die Hauptverwendung — und das sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch wegen ihrer besonders hohen Wirksamkeit — ist aber die als Schlagzähmodifikatoren für eine Vielzahl von Thermoplasten, insbesondere für eine Reihe der wichtigsten technischen und Hochleistungskunststoffe.

Die wichtigste Gruppe an technischen Thermoplasten, die besonders durch Zusatz der erfindungsgemäßen funktionalisierten Elastomeren — entsprechend ihrer Konzentration — von hochschlagzäh bis zu tiefen Temperaturen (—40 bis —50°C) bis erhöht schlagzäh bei Raumtemperatur günstig eingestellt werden können, sind die Polyamide (PA).

Als PA-Komponente für die erfindungsgemäß ausgerüsteten Formmassen eignen sich besonders die linearen und partiell aromatischen teilkristallinen sowie amorphen thermoplastisch verarbeitbaren Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2 bis 5, vorzugsweise von 2,2 bis 4,0 (gemessen in einer einprozentigen Lösung in Kresol oder in 96-prozentiger  $H_2SO_4$  bei 25°C), entsprechend gewichtsmittleren Molmassen  $M_w$  zwischen 5.000 und 80.000, vorzugsweise zwischen 15.000 und 60.000 (US 2.071.250, US 2.071.251, US 2.130.523, US 2.241.322, US 2.312.966, US 2.512.606, US 3.393.210; EP 0039524).

Neben den wichtigsten verwendbaren teilkristallinen linearen Polyamiden, insbesondere Polycaprolactam (PA6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA66), des weiteren Polyundecanolactam (PA11), Polylaurinlactam (PA12), Polyhexamethylenazelaamid (PA69), Polyhexamethylensebacinamid (PA 610) und nicht zuletzt Poly-tetramethylenadipinamid (PA46) (EP 0038094, EP 0038582), können auch Mischungen dieser PA oder Copolyamide, bevorzugt solche, die sowohl Einheiten von  $\epsilon$ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethyldiamin (PA 66/6), gegebenenfalls als Dicarbonsäure teilweise eine aromatischen Säure wie Terephthal- und/oder Isophthalsäure enthalten (PA 6/6T, PA 66/6T, PA 66/61, PA 66/6/6T u. a.) (EP 0129195, EP 0129196), eingesetzt werden.

Auch die durch Umsetzung von Isophthalsäure bzw. Isophthalsäure-Terephthalsäure-Mischungen mit Hexamethyldiamin erhaltenen amorphen PA wie Poly(hexamethylen-isophthalamid) (PA 6I) und das entsprechende Polycokondensat (PA 6IT) sind ebenso wie die durch Umsetzung von aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, mit äquimolaren Mengen an aromatischen Diaminen, insbesondere m-Xylyldiamin, erhaltenen teilkristallinen partiell aromatischen Polyamide (Polyarylamide), wie z. B. Poly(m-Xylylenadipamid) (PA XMD6), als erfindungsgemäß schlagzäh auszurüstende Polymere bzw. Bestandteil entsprechender thermoplastischer Formmassen verwendbar.

Eine zweite, mittels erfindungsgemäßer funktionalisierter Polymerer wirksam zu modifizierende thermopla-



stische Polymerklasse sind die gesättigten Polyester (SP), vor allem die hochmolekularen linearen aromatischen Polyester (Intrinsic-Viskositäten von 0,4 bis 1,2 dl/g), die durch Polykondensation äquimolarer Zusammensetzungen aus Terephthalsäure bzw. ihren Estern und Alkandiolen erhalten werden (Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch 3/1, S.7—113, Carl Hanser Verlag, München 1992).

Als bevorzugte Polyester werden Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT), einschließlich die durch zusätzliche Einkondensation aliphatischer drei- oder vierbasischer Carbonsäuren bzw. von Diolgemischen erhaltenen Copolyester (DE 19 00 270, DE 24 07 674, DE 24 07 776, DE 27 15 932; US 3692744), insbesondere statistische PET/PBT-Copolyester und die aus überwiegend PBT-Segmenten aufgebauten Block-Copolyester (DE 27 56 167, DE 30 40 999), verwendet.

Weiterhin sind auch die aus höhermolekularen aromatischen Dicarbonsäure- und Glykoleinheiten aufgebauten Polyester, wie z. B. Polyethylnaphthalat (PEN), für erfindungsgemäß auszurüstende Formmassen geeignet. Als Ester der Kohlensäure sind die aromatischen Polycarbonate (PC) praktisch die einfachsten gebräuchlichen Polyester (Braun/Becker, Kunststoff-Handbuch, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 177—288; Lapp, M., Plaste und Kautschuk 37 (1990) 11, S. 361).

Neben den wichtigsten, durch Umsetzung des unter der Bezeichnung Bisphenol A (BPA) bekannten 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propans (Dian) mit Phosgen erhaltenen BPA-PC, dem Standard-PC (DE 15 70 703, DE 20 63 050, DE 22 11 956; FR 1561518; US 2970131, US 2991273, US 3028365, US 3062781, US 3148172, US 3275601), können auch weiterentwickelte PC, insbesondere Trimethylcyclohexanon(TMC)-Bisphenol-PC oder die TMC-BP/BPA-Copolycarbonate bzw. Abmischungen aus BPA-PC und TMC-BP-PC, in den zu modifizierenden Formmassen verwendet werden (W. Uerdingen, Kunststoffe 83 (1993) 10, S. 760—763).

Im erweiterten Sinne werden zu den Polycarbonaten nicht nur die durch Substitution des BPA durch andere, insbesondere halogenierte und alkylierte (methylierte) BPA-Derivate, sondern auch die durch Austausch des Phosgens durch Chloride höherer Dicarbonsäuren erhaltenen und erfindungsgemäß einsetzbaren Polyester-carbonate (PEC) gerechnet (M. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", New York, London, Sidney; Intersc. Publ 1964).

Die Polyester, einschließlich Copolyester, können recht vorteilhaft auch in Form ihrer bekanntesten Polymerblends verwendet werden, wie z. B. auf der Grundlage der Kombinationen PBT/PC (C. Plachetta, Plast Europe (1992) 5, 610); SP(vzw. PBT)/PC (DD 2 90 431; EP 469404; DE 15 69 448, DE 20 35 390, DE 22 48 242, DE 26 59 338; US 3130177, US 4264437, US 4257937); PBT/ASA (P. Bier u. D. Rempel, Autec '88, S. 1485); PC/ABS (Kunststoff-Handbuch 3/1, S. 155, Carl Hanser Verlag, München 1992).

Zu den erfindungsgemäß modifizierbaren Thermoplasten zählt auch die aus Vinylesterhomopolymeren, insbesondere Polyvinylacetat, und Olefin/Vinylester-Copolymeren, insbesondere Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung (EVA und EVM), und Vinylalkoholpolymeren bestehende Polymergruppe. Den Vinylalkoholpolymeren sind einmal die aus Vinylalkoholeinheiten ausschließlich zusammengesetzten Polymeren und besonders die aus Vinylalkohol- und Olefineinheiten aufgebauten Copolymeren, im allgemeinen die durch vollständige oder partielle Verseifung von Vinylesterpolymerisaten im alkalischen Medium erhaltenen Produkte, zuzuordnen.

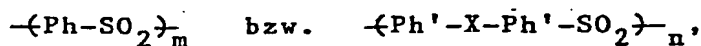
Entsprechend vorliegender Erfindung können vor allem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere (EVAL), hergestellt aus dem entsprechenden Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren (Vinylacetateinheiten zwischen 40 und 90 Mol-%) mit Verseifungsgraden im allgemeinen von 10 bis 100%, wobei EVAL mit Ethylengehalten von 10 bis 60 Mol-%, insbesondere von 20 bis 50 Mol-%, entsprechend Dichten zwischen 1,30 und 1,10 g/cm<sup>3</sup> bevorzugt sind, verwendet werden.

Die als erfindungsgemäß modifizierbarer Formmassenbestandteil verwendbaren Polyacetale, zu denen die Homo- und Copolymeren von Aldehyden und Acetalen, bestehend aus —CHR—O-Bausteinen, gehören, sind in erster Linie die aus Formaldehyd und/oder Trioxan erhaltenen Homopolymeren (Polyformaldehyd, Polytrioxan) mit identischen —CH<sub>2</sub>—O-Strukturen, d. h. Polyoxymethylenen (POM), ferner die den höhermolekularen zyklischen Ethern entsprechenden Homopolymerisate, wie Polydioxolan, Poly-1,3-dioxepan und Poly-1,3,6-trioxocan, sowie die aus Formaldehyd und/oder Trioxan zusammen mit einem weiteren polymerisierfähigen Monomeren bzw. Präpolymeren mit acetalischer Struktur, z. B. Dioxolan, erhaltenen Copolymeren mit statistischem oder blockartigem Aufbau (K. Weissmehl u. a., Kunststoffe 54 (1964), S. 410; W. Kern u. a., Angew. Chem. 73 (1961), S. 183) und auch die unter Zusatz, zumeist in geringerer Konzentration, eines dritten Monomers, wie beispielsweise Butandiolglycidether, erhaltenen Terpolymeren (Becker-Braun, Kunststoff-Handbuch 3/1, Carl Hanser Verlag, München 1992, S. 300 ff.; H.-D. Sabel u. a. "4. Polyacetale").

Als günstig schlagzäh auszurüstende Formmassen-Komponente können die zur Polymerfamilie der Polyether gehörenden Polyphenylenether (PPE), erhalten durch oxidative Kupplung von 2,6-disubstituierten Phenolen mit reduzierten spezifischen Viskositäten  $\eta_{red}$  von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,4 bis 0,7 dl/g (gemessen in einer einprozentigen Lösung in Chloroform bei 25°C, nach DIN 53726), entsprechend gewichtsmittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 10.000 bis 80.000, vorzugsweise von 20.000 bis 60.000, eingesetzt werden.

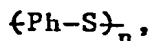
Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome (Chlor, Brom) und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die wiederum durch Halogenatome oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein können, zu nennen. Bevorzugt wird der bekannteste Vertreter Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenyl)ether (PPE), oft aufgrund seiner Verträglichkeit mit vinylaromatischen Polymeren (A. Noshay, "Blockcopolymers", S. 8—10, Academic Press 1977, O. Olabisi, "Polymer-Polymer-Miscibility", 1979, S. 117—189) als PPE/PS-Blend oder in seiner mittels Aufpfropfen "saurer" funktioneller Monomerer modifizierten Form als Polymerblend mit PA und anderen Polymeren (DE 3 908 408, WO 86/02086, WO 87/00540; EP 0222246, EP 0282664, EP 0223116, EP 0254048, EP 0416435, EP 0415344; US 3379792, US 4315086, US 4338421, US 4970272) eingesetzt. Stellvertretend für die verwendbaren Copolymeren auf Basis verschiedener substituierter Phenole sind die aus 2,6-Dimethylphenol/2,3,6-Trimethylphenol-Gemischen erhaltenen Copolymerisate zu nennen.

Analog PPE können als Thermoplastkomponente in den erfindungsgemäß modifizierten Formmassen auch thermoplastische aromatische Polysulfone (PSU), einschließlich Polyethersulfone (PES), mit der allgemeinen Formel



wobei Ph, Ph' eine Phenylen- oder alkyl- und/oder halogensubstituierte Phenylengruppe und X ein O- oder S-Atom oder einen aromatischen Diolrest bedeuten, verwendet werden. Als Beispiel für ein verwendbares PES ist Poly(4,4-bisphenol-ethersulfon) zu nennen.

Des weiteren sind in diese spezielle Gruppe der Hochleistungskunststoffe die Phenylensulfidhomo- und -copolymeren entsprechend der allgemeinen Formel



wobei Ph eine Phenylen- oder Alkylphenylen- bzw. substituierte Alkylphenylengruppe bedeutet, einzuordnen.

Als erfindungsgemäß geeignete Polymere sind besonders Polyphenylensulfid (PPS) und Poly(4,4'-diphenylensulfid) zu nennen. Besonders diese Hochleistungskunststoffe (PPE, PSU/PES, PPS) können direkt in Form ihrer Polymerblends, wie schon für PPE darauf hingewiesen, in den erfindungsgemäß zu modifizierenden Formmassen eingesetzt werden.

Als Blendkomponente werden Polymere bevorzugt, die aus mindestens 50 Masse-% eines monovinylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise Styren (S) und/oder  $\alpha$ -Methylstyren (MS) bestehen, wie z. B. Polystyren (PS), S/MS-Copolymere (S/MS), Butadien/Styren-Blockcopolymeren, mittels verschiedener ungesättigter oder gesättigter Kautschuke schlagzäh modifizierte Polystyrene (PS-HI), ferner SAN, S/MMA, ASA, AES und S/MSA und nicht zuletzt die — unter Verwendung eines Dienkautschuks als Pfropfgrundlage — erhaltenen Copolymeren (ABS, MBS, MABS), mit einem auf die Polymerblendmasse bezogenen Anteil zwischen etwa 10 und 70%, vorzugsweise zwischen 15 und 50%.

Weitere verwendbare, günstig modifizierbare Thermoplaste mit mittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_w$  zwischen 5.000 und 500.000, vzw. zwischen 10.000 und 300.000, sind die thermoplastischen Polyurethane (TPU), die im allgemeinen aus einem Polyol(Polyester oder Polyether)-Diisocyanat-Block als Weichsegment und einem Diisocyanat-Glykol-Block als Hartsegment bestehen und entsprechend dem bei ihrer Synthese vorliegenden molaren Verhältnis der NCO-Gruppe des Diisocyanats zur OH-Gruppe des startenden bifunktionellen Polyols oder Glykols in vollständige TPU ( $0,95 < \text{NCO/OH} \leq 1$ ) oder unvollständige TPU ( $1 < \text{NCO/OH} < 1,1$ ) eingeteilt werden.

Die Palette an modifizierbaren Thermoplasten, die von den Massenkunststoffen (vor allem PO und PS) über die am wirksamsten auszurüstenden technischen Kunststoffe bis zu Hochleistungskunststoffen reicht, soll an dieser Stellen ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, mit den Nitrilpolymeren abgeschlossen werden.

Darunter sind die aus mindestens 50 Masse-%  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Mononitril, vorzugsweise Acryl-, Methacryl- und Bromacrylnitril, bestehenden Homo- und besonders Copolymeren zu verstehen. Als copolymerisierbare Verbindungen können Olefine, Vinylester, niedere Alkylester von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und vor allem Vinylaromate, insbesondere Styren und  $\alpha$ -Methylstyren, eingesetzt werden.

Die bevorzugten Nitrilpolymere sind die entsprechend zusammengesetzten Styren/Acrylnitril-Copolymerisate (SAN). Die bisher genannten möglichen erfindungsgemäß modifizierbaren thermoplastischen Kunststoffe, einschließlich ihrer Mischungen/Blends untereinander sowie unter Verwendung weiterer Formmassenkomponenten, insbesondere aus der Klasse der PO und PS bzw. Styrencopolymeren, können auch in Form ihrer recycelfähigen Abfallmaterialien, in denen sie zu den Hauptbestandteilen gehören und in denen gegebenenfalls weitere übliche Formmassenbestandteile enthalten sind, durch Zusatz der erfinderischen funktionalisierten Polymeren erfolgreich modifiziert, insbesondere auf ein für den Wiedereinsatz erforderliches mechanisches Eigenschaftsniveau gebracht werden.

Zuletzt ist noch auf eine für die erfindungsgemäß auszurüstenden thermoplastischen Formmassen interessante Stoffklasse, auf die ionisch vernetzten Polymeren, die durch ionische Vernetzung von Carboxylgruppen in den aus mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und mindestens einem anderen Monomer bestehenden Substratcopolymerisaten mit mindestens einem ein-, und/oder zwei- und/oder dreiwertigen Metallion erhalten werden, einzugehen.

Bevorzugte Substratcopolymeren sind aus einem Olefin (Ethylen, Propylen oder Butylen) oder Styren und einer ungesättigten Monocarbonsäure, vorzugsweise Acryl- und/oder Methacrylsäure, oder einer ungesättigten Dicarbonsäure, wie Maleinsäure und besonders ihrem Anhydrid MSA, mit einem Olefin- bzw. Styrengehalt von mindestens 50 Mol-% und vorzugsweise einem ungesättigten Säure(anhydrid)-Gehalt von 0,2 bis 25 Mol-% zusammengesetzt.

Einige der wichtigsten ionisch vernetzbaren Substratcopolymerisate sind:

Ethylen/Acrylsäure-Copolymere,  
Ethylen/Methacrylsäure-Copolymere,  
Ethylen/Itaconsäure-Copolymere,

Ethylen/Maleinsäure-Copolymere,  
 Ethylen/Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymere,  
 Ethylen/Propylen/Methacrylsäure-Copolymere  
 sowie die entsprechenden Styren/Säuremonomer-Copolymerisate.

Ein-, zwei- und dreiwertige Ionen von Metallen, insbesondere die der Gruppen I, II, III des Periodensystems, werden für die Herstellung der Ionomeren benutzt, so beispielsweise die einwertigen Ionen des Natriums, Lithiums und des Kaliums, die zweiwertigen Ionen des Magnesiums, Calciums und Zinks sowie die dreiwertigen Ionen des Aluminiums.

Die ionische Vernetzung erfolgt dadurch, daß die Substratcopolymeren mit den Hydroxiden, Alkoholaten oder Carbonsäuresalzen obengenannter Metalle in Reaktion gebracht werden.

Ionomere können auch hergestellt werden durch Verseifung eines aus einem Olefin und einem  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäureester zusammengesetzten Copolymers, z. B. eines Ethylen/Methyl(meth)acrylat-Copolymers, mit einem Hydroxid eines ein-, zwei- oder dreiwertigen Metalls.

Durch partielle Neutralisation kann im resultierenden Verseifungsprodukt ein Teil der Carboxylationen in die entsprechende freie Carbonsäure umgewandelt werden. Die so präparierten Ionomeren sind auch als Thermoplastkomponente erfindungsgemäß in den Formmassen verwendbar. Die erfindungsgemäß ausgerüsteten Formmassen werden nach bekannten Technologien hergestellt, indem die Ausgangskomponenten (funktionalisierte Polymere, Thermoplast bzw. thermoplastische Blends, gegebenenfalls faserige und/oder teilchenförmige Füllstoffe sowie Funktionszusatzstoffe, einschließlich Verarbeitungshilfsstoffe in den üblichen Konzentrationen) in den bekannten Schmelzemischvorrichtungen, insbesondere Ein- und Zweischneckenknetern bzw. -extrudern, compoundiert werden.

Im allgemeinen sind mittlere Mischzeiten von 0,5 bis 30 Minuten vorzugsweise von 1 bis 10 Minuten, und Masstemperaturen zwischen 180 und 350°C, vorzugsweise zwischen 200 und 300°C, erforderlich, um möglichst homogene Formmassen zu erhalten.

Anhand der im nachfolgenden Ausführungsbeispiel hergestellten ausgewählten funktionalisierten Thermoplaste/Elastomeren (Modifikatoren) sowie verschiedener mit den erfindungsgemäß funktionalisierten Polymeren, einschließlich entsprechender Vergleichs-Modifikatoren, schlagzäh ausgerüsteter Formmassen wird die Erfindung in ihrer Variationsbreite dokumentiert.

#### Ausführungsbeispiel

#### Herstellung der funktionalisierten Polymeren

In einem temperierbaren und mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten, sauerstofffrei gespülten Reaktor werden 100 Masseteile eines Polymerisates bzw. Polymercompounds aus der Reihe der in Tabelle 1 zusammengefaßten Rückgratpolymeren, die jeweils einen bestimmten, gleichfalls in Tabelle 1 angegebenen Anteil eines Prozeßöls (Ölkennwerte in Tabelle 2) enthalten, vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird das Monomer bzw. Monomergemisch (Funktionsmonomer und Zusatz-Comonomer) entsprechend den in Tabelle 3 aufgeführten Spezies und Anteilen zusammen mit dem radikalischen Initiator, in den meisten Fällen ein Diacylperoxid für Polymerisationsendtemperaturen Tpm von 70 bis 90°C, gegebenenfalls für niedrigere Tpm (55 bis 75°C) auch ein Dialkylperoxidcarbonat oder eine Diazoverbindung, hinzugefügt.

Im einzelnen sind außer den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Rückgratpolymeren und Ölen nachfolgende Einsatzsubstanzen verwendet worden:

#### Funktionsmonomer

Acrylsäure (AS), Maleinsäureanhydrid (MSA), Hydroxypropylmethacrylat (HPMA), Glycidylmethacrylat (GMA), 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) und Tris-(2-methoxyethoxy)vinylsilan (V-Silan)

#### Zusatz-Comonomere

Styren (S),  $\alpha$ -Methylstyren (MS) und Ethylacrylat (EA)

#### Initiatoren

Überwiegend Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid in Konzentrationen zwischen 0,1 und 3%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1,5%, bezogen auf die Rückgratpolymermasse, in einigen Fällen auch Dicylperoxidcarbonat oder 2,2-Azobis(isobutyronitril) innerhalb des genannten Konzentrationsbereiches.

#### Füllstoff

Kreide (gecoatet) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 2,5  $\mu\text{m}$  (im Rückgratpolymercompound enthalten) (s. Tabelle 1).

Nach etwa 30-minütiger Mischung der Einsatzsubstanzen (Dispergierphase) erfolgt entsprechend einem von den Einzelkonzentrationen des Pffropfpolymerisationsansatzes abhängigen, im allgemeinen über 2 bis 5 Stunden fixierten Temperatur-Zeit-Programms die Funktionalisierung des Rückgratpolymeren (Reaktionsphase). Die Reaktion wird nach Erreichen eines Monomerumsatzes, der in Abhängigkeit vom jeweiligen Pffropfsystem zwischen 50 und nahezu 100% liegt, beendet, indem der Reaktor abgekühlt, mit Stickstoff gespült (gegebenenfalls separate Rückgewinnung von nicht umgesetzten und ausgetriebenen Restmonomeren) und entleert wird.

Die zumeist monomerfrei erhaltenen Pffropfprodukte werden direkt analytisch charakterisiert (s. Tabelle 3). Bestimmt werden:

— Funktionalisierungsgrad FG (prozentualer Massenanteil an aufpolymerisiertem Funktionsmonomer, bezogen auf die gesamte Pffropfproduktpolymermasse), ermittelt durch Rücktitration mit 0,1-molarer HCl

der durch den Carbonsäureanteil (AS, MSA) nicht neutralisierten 0,1-molaren Kalilauge bzw. durch Elementaranalyse des Sauerstoffes (Kontrollbestimmung AS und MSA sowie ausschließlich für HPMa und GMA), des Stickstoffs (für DMAEMA) und des Siliciums (für V-Silan);

— Gelgehalt  $m_{Gel}$  als Maß für den Vernetzungsgrad, d. h. den in siedendem Xylol ermittelten und in Masse-% angegebenen unlöslichen Anteil des funktionalisierten Polymers.

In Tabelle 3 sind die aus Tabelle 1 entnommenen Rückgrat-Systeme (Rückgratpolymer bzw. -polymercompound/Ölzusatz) mit den in Spalte 1 der Tabelle 1 angegebenen Lfd. Nr. (1 bis 70) aufgeführt.

Darüber hinaus sind einige repräsentative Vergleichs-Produkte (Vgl. Nr. /Spalte 1 der Tabelle 3) angegeben, die den jeweils gleichen Produkt-Nr. — allerdings hergestellt ohne Ölzusatz — entsprechen. Zusätzlich ist noch angegeben, nach welcher Technologie die Vergleichsprodukte — entweder mittels analoger Festphasenpfropfung ohne Öl (FP) oder mittels Schmelzpfropfung (SP, 190—210°C/Doppelschneckenextruder) — erhalten worden sind. Wesentliches Charakterisierungsmerkmal der Pfropfprodukte ist ihr Funktionalisierungsgrad (FG).

Nach Abtrennung der aus den Funktionsmonomeren gebildeten Homopolymerisat- bzw. aus Funktions-/Comonomer-Mischungen gebildeten Copolymer-Anteile durch fraktionierte Fällung können die Pfropfausbeute als das Verhältnis der Masse an gepfropftem Funktionsmonomer zur gesamten polymerisierten Funktionsmonomermasse bzw. der Pfropfungsgrad als die auf die vorgelegte Rückgratpolymermasse bezogene gepfropfte Funktionsmonomermasse ermittelt werden.

Besonders hohe Pfropfausbeuten ( $\geq 90\%$ ) werden für die olefinischen Rückgratpolymere, insbesondere PE—LD, EPM, EVA, SEBS, SEPS bzw. SEPS/PO-Compounds, erhalten, die entsprechend erfindungsgemäßer Pfropfrezeptur (Ölanteil, Art und Konzentration der Monomeren und des Initiators) zu funktionalisierten Polymeren mit hochwirksamen Modifikatoreigenschaften führen.

Anhand des als zweiten wichtigen Kennwert in Tabelle 3 angegebenen Gelgehalts ist zu sehen, daß bei entsprechender Wahl der aus Pfropfrückgrat/Öl und Funktionsmonomer/Zusatz-Comonomer bestehenden Pfropfsysteme gelfreie ( $m_{Gel} \leq 5\%$ ) bzw. gelarme funktionalisierte Pfropfprodukte ( $m_{Gel} \leq 20\%$ ) erhalten werden (Ausnahme hierbei nur PE—LD-Rückgrate). Andererseits sind aber auch gezielt hochgelhaltige funktionalisierte Polymere herstellbar.

In diesem Zusammenhang ist noch einmal auf einen schon genannten Vorteil der erfindungsgemäßen Pfropftechnologie und den damit erhaltenen funktionalisierten Polymeren hinzuweisen, und zwar, daß besonders hochmolekulare Rückgrate ( $M_w > 200.000$ ), wie z. B. die für vorliegende Erfindung technisch interessanten Styren/Olefin/Styren-Dreiblockcopolymeren (s. besonders das verwendete SEPS bzw. die entsprechenden SEPS-Compounds als Rückgrat), die durch den Ölzusatz und anschließend durch Anwendung der Festphasenpfropftechnologie überhaupt erst in eine vernünftige pfropffähige Form gebracht und ohne jegliche technologischen Schwierigkeiten funktionalisiert werden können (u. a. keinerlei Reaktorinnenwand-Produktansätze/Pfropfprodukte mit einer sehr einheitlichen Teilchenform).

Des weiteren offenbart die erfindungsgemäße Technologie weitere Vorzüge, die u. a. auch in den Einzelbeispielen in Tabelle 3 berücksichtigt wurden.

So werden besonders bei Verwendung von MSA als Funktionsmonomer, ohne daß ein Zusatz-Comonomer im Überschuß vorliegt, aufgrund des Ölanteils deutlich höhere Pfropfausbeuten (ca. 70—80% gegenüber 50 bis maximal 60% ohne Öl im Pfropfansatz) erhalten. Analog bewirkt der erfindungsgemäße Ölanteil — im Unterschied zum Zusatz von Öl in gleicher Konzentration nach erfolgter Pfropffunktionalisierung — eine Absenkung des Gelgehaltes  $m_{Gel}$ , die ansonsten durch Erhöhung des Zusatz-Comonomeranteiles, insbesondere in Form eines erheblichen Styren-Überschusses, erreicht wird.

Höhere Styrenanteile wiederum führen generell zu einer geringeren Rückgrat-Funktionalität und somit einer geringeren Haftwirkung (Adhesivität) bzw. eingeschränkter Modifikatorwirksamkeit besonders in Formmassen (Blends, Composites) auf Basis polarer Thermoplaste.

Andererseits aber erlaubt die erfindungsgemäße Technologie die Funktionalisierung mit sehr deutlichem Überschuß an Zusatz-Comonomeren, insbesondere von Styren, zwecks Herstellung von nur sehr gering bzw. im Grenzfall von nicht funktionalisierten, styrengepfropften olefinischen und/oder dienischen Rückgratpolymeren.

Die auf diese Weise gewonnenen Pfropfpolymerprodukte, die praktisch eine Pfropf-PS-Block-Struktur aufweisen, sind u. a. besonders für die Modifizierung von Blends auf Basis PS/PO und gegebenenfalls anderen Thermoplasten geeignet.

#### Herstellung der ionisch vernetzten funktionalisierten Polymeren

Die Neutralisation und damit die ionische Vernetzung einiger in Tabelle 3 aufgeführter carboxylierter Polymerer bzw. Polymercompounds wurde mittels üblicher Extrusionstechnologie (s. hierzu auch US 3.969.434) unter Verwendung einer Salzkombination aus ZnO, Zn-Acetat und Zn-Stearat (in Form eines zuvor aus 50 Masse-% carboxyliertes Polymer und 50 Masse-% Salzkombination hergestellten Konzentrates) entsprechend einer carboxylierter-Konzentration, die einen Neutralisationsgrad der aufgepfropften Acrylsäure zwischen 30 und 80 Mol-% gestattete, in einem Brabender-Plastographen durchgeführt (s. Angaben in Tabelle 4).

Analog wurde die ionische Vernetzungsreaktion mittels KOH durchgeführt (s. auch US 4.308.353).

Unter Verwendung eines 43 mm-Doppelschneckenextruders (L = 38 D) mit Entgasungszone wurde ein ausgewähltes carboxyliertes TPE mittels  $Mg(OH)_2$  ionisch vernetzt (s. auch US 4.666.988, US 4.774.290).

In Tabelle 4 sind die auf diese Weise erhaltenen ionisch vernetzten funktionalisierten Polymeren, einschließlich zwei ohne Öl im Pfropf-Funktionalisierungs-Ansatz hergestellten Vergleichs-Ionomeren, aufgeführt.

## Herstellung und Charakterisierung der mit den erfindungsgemäßen funktionalisierten Polymeren modifizierten thermoplastischen Formmassen

Aus der Reihe erfindungsgemäß modifizierbarer Thermoplaste, einschließlich Polymerblends, wurde eine Auswahl entsprechend Tabelle 5 getroffen.

Ebenso wurde die Zahl an einsetzbaren funktionalisierten Polymeren auf 19, einschließlich entsprechender Vergleichs-Modifikatoren, der insgesamt in Tabelle 3 vorgestellten 170 speziellen Modifikatoren beschränkt (Kennzeichnung im weiteren durch Angaben der Produkt-Nr./Tabelle 3). Diese Auswahl wurde unter Berücksichtigung möglichst hoher Zähigkeitsverbesserungen, nachweisbar besonders anhand der entsprechenden Tief-temperatur-Kerbschlagzähigkeiten, bei gleichzeitiger Sicherung eines insgesamt hohen mechanischen und thermischen Kennwertniveaus der modifizierten Formmassen getroffen.

Die modifizierten thermoplastischen Formmassen wurden im allgemeinen durch Schmelzemischung von 79 bis 97 Masseteilen Thermoplast bzw. Thermoplast-Füllstoff-Verbund mit 3 bis 21 Masseteilen an funktionalisiertem Polymer bzw. Polymercompound (im weiteren als Modifikator bezeichnet), wobei den Formmassen die bekannten Verarbeitungshilfs- und sonstigen Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, Wärme-, Licht und UV-Stabilisatoren und je nach Bedarf Farbstoffe/Pigmente, Weichmacher und Fließmittel, Gleit- und Entformungsmittel und andere, hinzugesetzt werden können, in einem Doppelschneckenextruder (DSE mit Durchmesser  $D = 43$  mm, Länge = 38 D) hergestellt.

Die für die Kennwertbestimmung erforderlichen Prüfkörper (ISO-Prüfkörper, Schulterstäbe) wurden auf einer Spritzgießmaschine unter den für die einzelnen Thermoplaste üblichen Bedingungen gespritzt.

In den nachfolgenden Tabellen 6 bis 14 wird anhand verschiedener thermoplastischer Formmassen sowohl die Modifizierungsbreite als auch die hohe Modifikatorwirksamkeit für eine Reihe wichtiger, in Tabelle 5 aufgeführter Thermoplaste, einschließlich thermoplastischer Polymerblends, nachgewiesen, ohne auch nur annähernd die Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen funktionalisierten Polymeren erfassen zu können.

Gemäß den in Tabelle 6 aufgeführten Kerbschlagzähigkeiten für die modifizierten Thermoplaste/Polymerblends ist zu erkennen, daß die eingesetzten erfindungsgemäßen Modifikatoren gegenüber den entsprechenden Vergleichsmodifikatoren generell einen deutlich höheren Zähigkeitsanstieg, insbesondere für niedrige Temperaturen, bewirken.

In den nachfolgenden Tabellen 7 bis 14 wird anhand erweiterter Kennwertübersichten für eine Reihe wichtiger technischer Kunststoffe und Polymerblends die erfindungsgemäße Wirkung der Modifikatoren, insbesondere solcher auf Basis von Mineralöl enthaltenden TPE—S-Rückgratmaterialien, eindrucksvoll bestätigt.

Demzufolge hat sich als überraschend herausgestellt, daß mittels erfindungsgemäßer Modifikatoren, unter Berücksichtigung der speziellen Modifikatorart und -konzentration, insgesamt ein gegenüber vergleichbaren modifizierten thermoplastischen Formmassen/Blends verbessertes Zähigkeits/Steifigkeits/Festigkeits-Niveau erhalten wird.

In den Tabellen 7 bis 14 sind folgende Kennwerte aufgeführt:

Schmelzindex MFI, bestimmt nach DIN ISO 1133;

Schlagzähigkeit/Kerbschlagzähigkeit nach CHARPY  $a_n/a_k$ , bestimmt nach ISO 179;

Streckspannung (Zuggeschwindigkeit: 50 mm/min)  $\sigma_s$ , bestimmt nach DIN 53.455;

3,5% Biegespannung/Biegefestigkeit  $\sigma_{b3,5}/\sigma_b$ , bestimmt nach DIN 53.452;

Biege-Elastizitäts-Modul  $E_b$ , bestimmt nach DIN 53.457;

VICAT-Erweichungstemperatur (Verfahren B/Heizrate 50 K/h; Medium: Luft) VST/B 50, bestimmt nach ISO 306.

Zusätzlich zu den in den Formmassen verwendeten Modifikatoren (Bezeichnung: Mod./Vgl.-Mod. mit entsprechender Produkt-Nr. in Tabelle 3) wurden auch ein nicht funktionalisiertes ölhaltiges Rückgratpolymerisat bzw. Rückgratpolymercompound (Rückgrat-Nr. 34 bzw. Nr. 48 in Tabelle 1) sowie die vier erfindungsgemäßen Ionomeren II bis V zusammen mit den Vergleichs-Ionomeren II und III der Tabelle 4 in den ausgewählten thermoplastischen Formmassen eingesetzt.

Tabelle I

Lfd.Nr. (Rück- grat-Nr.)	Rückgratpolymer / Rückgrat- Rückgratcompound Charakteris. Zus. (Ma-%)	Rückgrat-Kennwerte Molgewicht Dichte Einsatz- M <sub>w</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) form	Zusatz v. Öl (Ma-Tle. auf 100 Ma-Tle. Rückgrat)
1	PE-HD	Ethylen(E)/3% Butylen(B)	Min.-01 I 20
2			50 Min.-01 I
3	PE-HD	E	20 Min.-01 II
4			50 Min.-01 I
5			20 Pfl.-01 IV
6	PE-LLD	E	20 Min.-01 I
7			40 Min.-01 II
8	PE-LD	E	20 Min.-01 I
9			50 Min.-01 I
10			50 Pfl.-01 IV
11	PP	Propylen(P)	20 Min.-01 III
12			50 Min.-01 I
13	PP	P	20 Min.-01 II
14			50 Min.-01 I
15			20 Pfl.-01 IV
16	PP	P	20 Min.-01 I
17			40 Min.-01 I
18	EPM	67% E/ 33% P	30 Min.-01 I
19			50 Min.-01 I
20			30 Pfl.-01 IV

Tabelle 1, Seite 2

Lfd.Nr. (Rück- grat-Nr.)	Rückgratpolymer / Rückgratcompound	Rückgrat- Charakteris. Zus. (Ma-%)	Rückgrat-Kennwerte. Molgewicht $\bar{M}_w$ Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Einsatz- form	Zusatz v. Öl (Ma-Tle. auf 100 Ma-Tle. Rückgrat)
21	EPM/PP/	63 % EPM/	0,885	Granulat	30 Min.-öl III
22	PE-HD	27 % PP/10 % PE			50 Min.-öl I
23	EVA	E/14 % Vinyl- acetat	151.000	Pulver	30 Min.-öl I
24					50 Min.-öl I
25	POE	E/25 % 1-Octen	$T_m^{2)}$ : 76/80 °C	Granulat	20 Min.-öl I
26	SEBS	29 % PS/38 % E- 33 % B	81.000	Krümel	120 Min.-öl I
27					150 Min.-öl I
28					60 Pfl.-öl IV
29	SEBS/EVA	70 % SEBS/ 30 % EVA		Pulver	60 Min.-öl I
30					120 Min.-öl III
31	SEPS*	11 % PS/46 % E- 43 % P	66.000	Granulat	60 Min.-öl I
32					120 Min.-öl I
33	SEPS	30 % PS/38 % E- 32 % P	280.000	Krümel	60 Min.-öl I
34					120 Min.-öl I
35					150 Min.-öl I
36					180 Min.-öl I
37	SEPS	30 % PS/38 % E- 32 % P	280.000	Granulat	60 Min.-öl II
38					120 Min.-öl III
39					50 Pfl.-öl IV
40					100 Pfl.-öl IV



Tabelle 1, Seite 3

Lfd.Nr. (Rück- grat-Nr.)	Rückgratpolymer / Rückgrat- Rückgratcompound Charakteris. Zus. (Ma-%)	Rückgrat-Kennwerte Molgewicht Dichte Mw (g/cm <sup>3</sup> ) form	Zusatz v. Öl (Ma-Tle. auf 100 Ma-Tle. Rückgrat)
41	SEPS/PE-LD	40% PE-LD	Granulat
42			60 Min.-01 I 60 Pfl.-01 IV
43	SEPS/PP	33% PP	Granulat
44			100 Min.-01 I 100 Min.-01 III
45	SEPS/PP	20% PP	Granulat
46			100 Min.-01 I 100 Min.-01 II
47			100 Pfl.-01 IV
48	SEPS/PP	15% PP	Granulat
49			110 Min.-01 I 110 Min.-01 II
50			110 Pfl.-01 IV
51	SEPS/PP/Kreide	55% SEPS/10% PP/ 35% Kreide	Granulat
52			35 Min.-01 I 25 Pfl.-01 IV
53	SEPS/EPM	25 % EPM	Granulat
54			100 Min.-01 I 60 Pfl.-01 IV
55	SEPS/POE	25 % POE	Granulat
			100 Min.-01 I
56	EPDM	E/P=65/35 8% Norb.	Granulat
		130.000	0,882
			50 Min.-01 I
57	EPDM/PP	30% PP	Granulat
			50 Min.-01 II

Tabelle 1, Seite 4

Lfd.Nr. (Rück- grat-Nr.)	Rückgratpolymer / Rückgrat- Rückgratcompound Zus. (Ma-%)	Rückgrat-Kennwerte Molgewicht Dichte M <sub>w</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) form	Zusatz v. Öl (Ma-Tle. auf 100 Ma-Tle. Rückgrat)
58	SBS	29% PS/71% PB	120.000 0,941 Granulat
59			80 Min.-01 I 80 Pfl.-01 IV
60	(SB) <sub>n</sub> (radial)	20% PS/80% PB	180.000 0,930 Krümel
61			20 Min.-01 I 40 Min.-01 I
62			100 Min.-01 I
63	(SB) <sub>n</sub> (radial)	30% PS/70% PB	160.000 0,939 Krümel
64			20 Min.-01 III 40 Min.-01 II
65			100 Min.-01 I
66	(SB) <sub>n</sub> (radial)	38% PS/62% PB	125.000 0,960 Krümel
67			45 Min.-01 I 45 Min.-01 II
68			45 Min.-01 III
69	SBR	30% Styren/ 70% Butadien	85.000 0,930 Krümel
70			60 Min.-01 I 60 Min.-01 III

1) Norb.: 5-Ethyliden-2-norbornen

2) T<sub>m</sub> : Schmelztemperatur

Tabelle 2: Verwendete Prozeßöle (im Pfpfropolymerisationsansatz enthalten) und ihre Kennwerte (bei Raumtemperatur)

Öl-Typ	Dichte (g/cm <sup>3</sup> ) (DIN 51757)	Brechungs- zahl n <sub>D</sub> (DIN 51432)	Dynamische Viskosität (Pa · s) (DIN 51562)	Kohlenstoffverteilung (Ma-%) (DIN 51378) bzw. Zusammensetzung (Ma-%)
C Arom. C Naphth. C Paraffin				
Mineralöl I	0,865	1,476	0,28	0 32 68
Mineralöl II	0,880	1,485	0,36	6 37 57
Mineralöl III (Min.-Öl)	0,939	1,521	0,43	20 31 49
Anteil gesättigte Fettsäuren				
Rüböl IV (Pfl.Öl)	0,917	1,473	0,60	7 C <sub>16</sub> - bis C <sub>22</sub> -Fetts.
Anteil ungesättigte Fettsäuren				
				59 Ölsäure
				21 Linolsäure
				9,5 Linolensäure
				2,5 Gadolinsäure
				1,0 Erucasäure

Tabelle 3: Herstellung der funktionalisierten Polymeren (verwendete Pfropfsysteme, Charakterisierung der Pfropfprodukte)

Lfd.Nr. (Produkt-Nr.)	Rückgrat/Öl-System (Angabe: Lfd.Nr. Tab.1)	Monomerzugabe in Ma.-Tln. auf 100 Ma.-Tle. Rückgrat (Feststoff) Funktionsmonomere Zusatzcomon. AS MSA andere S andere	Kennwerte FG <sub>m</sub> (gel.-%) (Ma.-%) (Ma.-%)
1	PE-HD	2,5	2,1
2			1,9
3		2,5	2,1
4		2,5	4,2
5		5	4,6
6		5	1,7
7		2,5	1,9
8		2,5	3,8
9		5	4,0
Vgl.9	PE-HD (FP)	5	2,6
10	PE-HD	5	1,5
11	PE-LLD	5	1,3
12		2,5	1,4
13		2,5	3,4
14		5	2,2
15		5	0,8
16		1,5	1,6
17	PE-LD	2,5	4,6
18		5	1,8
19		2,5	2,2
20		2,5	4,1
21		5	4,3
22		5	0,9

Tabelle 3, Seite 2

Lfd.Nr. (Produkt-Nr.)	Rückgrat/01-System (Angabe: Lfd.Nr. Tab.1)	Monomierzugabe in Ma.-Tln. auf 100 Ma.-Tle. Rückgrat (Feststoff)				Kennwerte	
		AS	MSA	andere	S	FG (Ma.-%)	m <sub>gel</sub> (Ma.-%)
23	PP	11	6		4	4,7	29
24		12	5			4,1	13
25		12	5		5	4,2	20
26		12		2,5		1,7	1
27		12		2,5	2,5	2,1	3
28		13	5			4,5	15
29		13	5		5	4,0	21
30		13		2,5		1,5	1
31		13		2,5	2,5	2,3	5
32		13	0,5		30	0,2	3
33		14	5			4,2	15
Vg1.33	PP (FP)	14	5			2,9	41
34	PP	14	5		5	4,0	18
35		14		2,5 HPMA	5	2,1	3
36		15	5			1,5	25
37		16	5			3,1	74
38		16	5		5	2,8	53
39		16		2,5		1,2	2
40		16		2,5	2,5	1,2	4
41		17			5 GMA	3,7	11
42	EPM	18	2,5		7,5	2,3	1
43		19	5			4,2	46
Vg1.43	EPM (FP)	19	5			3,2	62
44	EPM	19	5		5	4,0	2
45		19		2,5		1,6	3
46		19		2,5	2,5	2,0	16
47		20	2,5		2,5	1,1	33

Tabelle 3, Seite 3

Lfd.Nr. (Produkt- Nr.)	Rückgrat/01- System (Angabe: Lfd.Nr. Tab.1)	Monomerzugabe in Ma.-Tln. auf 100 Ma.-Tle. Rückgrat (Feststoff) Funktionsmonomere Zusatzcomon.				Kennwerte	
		AS	MSA	andere	S	FG (Ma.-%)	m Gel. (Ma.-%)
48	EPM/PP/PE 21	5				4,0	51
49	21	5		15		4,3	1
50	22		2,5			1,5	4
51	22		2,5	2,5		1,8	15
52	EVA	2,5				2,35	11
Vgl.52	EVA(SP/190°C)	2,5				1,2	45
53	23	0,5		30		0,3	1
54	23	5		5		4,4	3
Vgl.54	EVA (FP)	5		5		4,0	9
55	EVA	10				7,3	31
56	24	10		10		7,7	7
57	24		2,5			1,8	4
58	24		2,5			2,4	0
59	POE	2,5		2,5		2,2	1
60	25	5				3,9	43
61	25	0,2		15		0,1	1
62	SEBS	2,5				2,0	41
63	26	2,5		2,5		2,2	6
64	27	5		5		4,4	15
Vgl.64	SEBS (SP/200°C)	5				2,6	21
65	SEBS		2,5			1,2	14
66	SEBS/EVA			5 GMA	10	4,1	1
67	30	5		2,5		4,1	45
68	SEPS*		2,5	DMAEMA		1,6	5
69	31	5		5		4,2	9
Vgl.69	SEPS* (FP)	5		5		3,7	8

Tabelle 3, Seite 4

Lfd.Nr. (Produkt- Nr.)	Rückgrat/Öl- System (Angabe: Lfd.Nr. Tab.1)	Monomierzugabe in Ma.-Tln.auf			Kennwerte	
		100 Ma.-Tle. Rückgrat (Feststoff)	Funktionsmonomere	Zusatzcomon.	FG (Ma.-%)	m <sub>gel</sub> (Ma.-%)
		AS	MSA	andere	S	andere
70	SEPS*	5			3,9	38
71			3 V-Silan		2,2	2
72			2,5		1,9	22
73			2,5	2,5	2,2	2
74	SEPS	5			4,0	67
75		5		5	4,6	63
Vgl.75	SEPS (SP/200°C)	5		5	2,1	45
76	SEPS	5			4,1	51
77		5		5	4,8	13
78			2,5		2,3	31
79			2,5	2,5	2,4	2
80			5 GMA	5	4,4	0
81		5			4,3	51
82		5		5	4,9	8
83			5 GMA		4,2	3
84			2,5 DMAEMA		1,8	1
85		5			4,6	39
Vgl.85	SEPS (FP)	5			3,9	61
86	SEPS	5		5	4,9	0
87			5 HPMa		3,9	8
88			2,5	2,5	2,2	1
89		5		5	2,4	2
90		5		5	1,5	1
91	SEPS/PE-LD	2,5		1,25	2,1	33
92		2,5		7,5	2,3	2
93		5		2,5	4,2	44
94		5		15	4,6	3



Tabelle 3, Seite 5

Lfd.Nr. (Produkt- Nr.)	Rückgrat/Öl- System (Angabe: Lfd.Nr. Tab.1)	Monomerzugabe in Ma.-Tln.auf 100 Ma.-Tle. Rückgrat (Feststoff) Funktionsmonomere Zusatzcomon. AS MSA andere S andere			Kennwerte	
		AS	MSA	andere	PG (Ma.-%)	$\eta_{\text{rel}}^m$ (Ma.-%)
95	SEPS/PP 43	5			3,8	42
96	43	5			4,5	19
Vgl.96	SEPS/PP (FP)	5			3,6	33
	SEPS/PP 43	2,5		2,5 EA	2,1	21
98	43	5		5 EA	4,0	36
99	43		2,5	2,5 MS	2,4	1
100	43			2,5 DMAEMA	1,6	2
101	44			5 V-Silan	3,8	8
102	45	5			4,7	48
103	45	5			4,3	20
Vgl.103	SEPS/PP(SP/200°C)	5			2,8	17
	SEPS/PP 45	5			4,4	3
104	45	5			4,5	2
105	45	5			4,0	6
106	45		5 GMA		4,2	2
107	45		5 GMA		2,2	5
Vgl.107	SEPS/PP(SP/210°C)		5 GMA		1,9	3
	SEPS/PP 45		2,5 V-Silan		3,8	7
109	45		5 V-Silan		1,7	25
Vgl.109	SEPS/PP (FP)		5 V-Silan		2,3	40
	SEPS/PP 46				2,45	4
111	46			2,5	2,45	2
112	46			5	2,43	2
113	46			7,5	2,4	28
114	47	2,5		1,25	2,4	3
115	47	2,5		7,5	2,4	

Tabelle 3, Seite 6

Lfd.Nr. (Produkt-Nr.)	Rückgrat/Öl-System (Angabe: Lfd.Nr. Tab.1)	Monomerzugabe in Ma.-Tln. auf 100 Ma.-Tle. Rückgrat (Feststoff)			Kennwerte	
		Funktionsmonomere	Zusatzcomon.	andere	FG (Ma.-%)	mGel (Ma.-%)
116	SEPS/PP 48	2,5			2,4	32
Vgl.116	SEPS/PP(SP/200°C)	2,5			1,7	31
117	SEPS/PP 48	2,5			2,2	11
118	SEPS/PP 48	2,5			2,45	3
119	SEPS/PP 48	2,5			2,45	2
120	SEPS/PP 48	5			4,2	41
121	SEPS/PP 48	5			4,5	36
Vgl.121	SEPS/PP(FP)	5			2,7	30
122	SEPS/PP 48	5			4,3	11
123	SEPS/PP 48	5			4,4	2
124	SEPS/PP 49	2,5			2,3	36
125	SEPS/PP 49	2,5			2,4	2
126	SEPS/PP 49	2,5	5 GMA		3,8	5
127	SEPS/PP 49	2,5	2,5 DMAEMA		2,0	1
128	SEPS/PP 50	2,5			2,4	13
129	SEPS/PP 50	5		5 EA	3,9	34
130	SEPS/PP/Kreide 51	2,5			2,1	4
131	SEPS/PP/Kreide 51				2,0	8
132	SEPS/PP/Kreide 51	2,5			2,0	25
133	SEPS/PP/Kreide 51	5			4,1	42
Vgl.133	SEPS/PP/Kreide (SP/210°C)	5			2,6	35
134	SEPS/PP/Kreide 52	5			3,8	53
135	SEPS/PP/Kreide 52				1,4	41
136	SEPS/EPM 53	2,5			2,4	38
137	SEPS/EPM 53	5		10	4,6	5
138	SEPS/EPM 53				2,0	29
139	SEPS/EPM 54	2,5			1,3	26
140	SEPS/EPM 54	2,5			1,8	7



Tabelle 4: Ionische Vernetzung

Funktionalisiertes Polymer Rückgrat/Öl/ Pfropfmon.-Verh. (Nr. Tabelle 3)	AS- Anteil (Ma-%)	Vernetzungsmittel (VM) (Ma.-Tle. VM pro 100 Ma.-Tle funktion. Polymer)	Reaktions- temperatur (°C)	Bezeichnung des Ionomers
66,7 EPM/33,3 Öl I -g-5 AS/5 S (Prod.-Nr.: 44)	4,0 AS	1,0 ZnO/0,08 Zn-Acetat/ 0,004 Zn-Stearat	210	Ionomer I
77 EVA/23 Öl I -g-2,5 AS (Prod.-Nr.: 52)	2,35 AS	0,6 ZnO/0,05 Zn-Acetat/ 0,0025 Zn-Stearat	210	Ionomer II
100 EVA - -g-2,5 AS Prod.-Nr.: Vgl. 52)	1,2 AS	0,3 ZnO/0,025 Zn-Acetat/ 0,0015 Zn-Stearat	210	Vgl.-Ionomer II
40 SEBS/60 Öl I -g-5 AS/5 S (Prod.-Nr.: 64)	4,4 AS	0,5 KOH	205	Ionomer III
100 SEBS - -g-5 AS/5 S (Prod.-Nr.: Vgl. 64)	2,6 AS	0,3 KOH	205	Vgl.-Ionomer III
50 SEPS(80%)/ PP(20%)/50 Öl I -g-5 AS/5 S (Prod.-Nr.: 103)	4,3 AS	1,5 Mg(OH) <sub>2</sub>	220	Ionomer IV

Tabelle 4, Seite 2

Funktionalisiertes Polymer		Vernetzungsmittel (VM)	Reaktions- temperatur (°C)	Bezeichnung des Ionomers
Rückgrat/Öl/ Pfropfmon.-Verh. (Nr. Tabelle 3)	AS- Anteil (Ma-%)	(Ma.-Tle. VM pro 100 Ma.-Tle funktion. Polymer)		
47,6 SEPS(85%)/ PP(15%)/52,4 Ö1 I -8-2,5 AS (Prod.-Nr.:116)	2,4 AS	0,7 ZnO/0,06 Zn-Acetat/ 0,003 Zn-Stearat	220	Ionomer V
69 (SB) (38% PS)/ 31 Ö1 I <sup>n</sup> -g-2 AS/2 S (Prod.-Nr.:165)	1,8 AS	0,5 ZnO/0,04 Zn-Acetat/ 0,002 Zn-Stearat	210	Ionomer VI

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle 5: Thermoplaste/Polymerblends  
(verwendet als thermoplastische Polymerkomponente in den Formmassen)

Thermoplastische Polymerkomponente	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	mittl. Molekular- gewicht $\bar{M}_w$	Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> ) n. CHARPY (ISO 179/2 C) + 23 °C - 30 °C	
PA 6	1,13	45.000	4,8	2,5
PA 66	1,13	36.500	4,1	1,8
PA MXD 6	1,17	49.000	3,8	2,8
PET	1,37	45.000	3,0	1,6
PBT	1,31	52.000	2,8	1,7
BPA-PC	1,20	28.000	65	15
POM	1,41	38.000	11,2	8,0
TPU	1,21	42.000	3,3	2,2
PE-HD	0,952	147.000	12,2	8,6
PP	0,912	159.000	5,8	4,5
PS	1,02	55.000	2,5	1,8
ABS (20 % BR)	1,05	72.000	21	6,0
EVAL (40 Mol-% E)	1,14	122.000	2,0	1,2
EVAL (50)/PA 6 (50)	1,13		3,3	2,5
PA 6 (40)/PP (60)	1,07		4,5	2,8
PA 6 (80)/ABS (20)	1,11		4,8	5,4
PBT (60)/PC (40)	1,17		6,1	4,5
PPE (40)/PA 6 (60)	1,09	51.000	10,6	5,1
PPE (50)/PS (50)	1,06	46.000	12,3	4,3

Tabelle 6: Schlagzähmodifizierung von Thermoplasten/Polymercompounds (s. Tabelle 5) mit funktionalisierten Polymeren  
(Gegenüberstellung von erfindungsgemäßen und Vergleichsmodifikatoren entsprechend Tabelle 3)

Thermoplast.Polymer- komp. (Masse-%)	Anteil Modifikator (Masse-%) erfindungs- gem. Mod.	Vgl.-Mod.	CHАРPY-Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> ) + 23°C - 20°C - 30°C - 40°C						
85 PA 6	15 Nr. 121	-	81	47	38,3	35,7			
	-	15 Nr.Vgl.121	48	13	11,5	9,5			
80 PA 6	20 Nr. 75	-	66	38,7	36,3	31,5			
	-	20 Nr.Vgl. 75	65	19	12,5	11,8			
80 PA 66	20 Nr. 69	-	27,3	20,4	13,4	9,2			
	-	20 Nr.Vgl. 69	18,8	9,9	7,2	5,1			
85 PA MXD 6	15 Nr. 133	-	64	33	30	27			
	-	15 Nr.Vgl.133	31	10,5	8,7	6,5			
90 PA 6	10 Nr. 116	-	31,4	21,5	23,5	19,0			
	-	10 Nr.Vgl.116	22,5	10,8	9,5	7,6			
75 PA6/10 PE-HD	15 Nr. 9	-	19,5		13,6	11,5			
	-	15 Nr.Vgl. 9	16,1		11,5	10,2			
75 PA6/10 PP	15 Nr. 33	-	20,3		15,1	15,0			
	-	15 Nr.Vgl. 33	14,5		8,6	7,7			
74 PA6/18,5 ABS	7,5 Nr. 121	-	10,8	7,8	7,4	7,2			
	-	7,5 Nr.Vgl.121	8,1	5,6	4,8	4,5			
36 PA6/54 PP	10 Nr. 96	-	12,1	8,7	8,5	7,8			
	-	10 Nr.Vgl. 96	6,6	4,1	3,6	2,9			



Tabelle 6, Seite 2

Thermoplast.Polymer- komp. (Masse-%)	Anteil Modifikator (Masse-%) erfindungs- gem. Mod.	Vgl.-Mod.	CHARPY-Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> ) + 23°C - 20°C - 30°C - 40°C
80 PET	15 Nr. 103	-	14,2 11,5 10,1
	-	15 Nr.Vgl.103	8,5 7,8 5,2
90 PBT	10 Nr. 103	-	9,7 8,7 8,3
	-	10 Nr.Vgl.103	7,6 3,9 3,5
90 BPA-PC	10 Nr. 107	-	64 59 38
	-	10 Nr.Vgl.107	52 28 20
48 PBT/32 BPA-PC	20 Nr. 103	-	49 32,7 26,9
	-	20 Nr.Vgl.103	33 12,5 10,6
70 PET/15 PE-HD	15 Nr. 64	-	66 41 33
	-	15 Nr.Vgl. 64	56 27 18
85 EVAL	15 Nr. 52	-	9,7 4,8 4,5
	-	15 Nr.Vgl. 52	3,4 1,8 1,7
44 EVAL/44 PA6	12 Nr. 43	-	21 7,5 6,9
	-	12 Nr.Vgl. 43	10,6 3,8 3,6
54 PA6/36 PPE	10 Nr. 85	-	41,6 20,2 16,6
	-	10 Nr.Vgl. 85	13,5 5,0 4,8
42,5 PPE/42,5 PS	15 Nr. 165	-	23 15,2 12,1
	-	15 Nr.Vgl.165	15 7,5 6,3
90 POM	10 Nr. 116	-	29 25 20
	-	10 Nr.Vgl.116	21 16 11
85 TPU	15 Nr. 121	-	28 18,3 15,5
	-	15 Nr.Vgl.121	21 12,5 7,8

Tabelle 7: Kennwertübersicht für modifizierte PA 6-Formmassen

Komponenten/ Zusammensetzung	Einheit	Beispiel-Nr.						
		1	Vgl.2	3	Vgl.4	5	Vgl.6	7
PA 6	Masse-%	95	95	90	90	85	85	80
Mod.-Nr. 121	"	5	-	10	-	15	-	20
Vgl.-Mod. 121	"	-	5	-	10	-	15	-
Rückgrat-Nr. 48	"	-	-	-	-	-	-	20
<u>Kennwerte</u>								
MFI (235/2,16)	g/10 min	11,7	13,0	4,1	3,5	1,3	5,3	0,4
$a_n$ (23 °C)	$\text{kJ/m}^2$	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
$a_n$ (-40 °C)	$\text{kJ/m}^2$	NB	62	NB	NB	NB	NB	50%NB/78
$a_k$ (23 °C)	$\text{kJ/m}^2$	18,7	14,7	41,5	27,8	81	48	66
$a_k$ (-20 °C)	$\text{kJ/m}^2$	13,6	5,0	25,5	8,5	47	13	42
$a_k$ (-40 °C)	$\text{kJ/m}^2$	11,9	4,2	21,6	4,7	35,7	9,5	28,6
$\sigma_s$	$\text{N/mm}^2$	72	68	70	62	76	60	53
$\sigma_b$ 3,5	$\text{N/mm}^2$	84	71	77	67	71	52	72
$E_b$	$\text{N/mm}^2$	2400	2100	2050	1950	2030	1360	2100
VST / B 50	°C	197	196	194	192	183	166	174

NB = nicht gebrochen

Tabelle 8: Kennwertübersicht für modifizierte PA 6-Formmassen

Komponenten/ Zusammensetzung		Einheit		Beispiel-Nr.						
		9	10	11	12	Vgl.1.13	Vgl.1.14	Vgl.1.15	Vgl.1.16	
PA 6	Masse-%	80	80	80	80	80	80	80	80	
Mod.-Nr. 75	"	20	-	-	-	-	-	-	-	
Mod.-Nr. 77	"	-	20	-	-	-	-	-	-	
Mod.-Nr. 82	"	-	-	20	-	-	-	-	-	
Mod.-Nr. 86	"	-	-	-	20	-	-	-	-	
-----										
Rückgrat-Nr.34	Masse-%					20	-	-	-	
Vgl.-Mod. 64	"					-	20	-	-	
Vgl.-Mod. 69	"					-	-	20	-	
Vgl.-Mod. 85	"					-	-	-	20	
-----										
Kennwerte										
MFI /240/5)	g/10 min	1,3	1,2	2,5	1,4	16	8	17,5	5,4	
a <sub>n</sub> ( 23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	
a <sub>n</sub> (-30°C)	kJ/m <sup>2</sup>	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	
a <sub>k</sub> ( 23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	66	56	52	47	10	70	66	34	
a <sub>k</sub> (-20°C)	kJ/m <sup>2</sup>	39	30	28	22	7,2	28	19	15	
a <sub>k</sub> (-30°C)	kJ/m <sup>2</sup>	36	26	15	18	8,6	18	12	10	
σ <sub>b</sub> 3,5	N/mm <sup>2</sup>	60	73	74	74	51	51	48	52	
E <sub>b</sub>	N/mm <sup>2</sup>	1600	2000	2100	2000	1500	1400	1400	1500	
VST / B 50	°C	171	171	170	175	164	166	166	165	

Tabelle 9: Kennwertübersicht für modifizierte PA 66-Formmassen

Komponenten/ Zusammensetzung	Einheit	Beispiel-Nr.							
		17	18	Vgl.19	20	21	Vgl.22	Vgl.23	Vgl.24
PA 66	Masse-%	90	90	90	80	80	80	80	80
Mod.-Nr. 121	"	10	-	-	-	-	-	-	-
Mod.-Nr. 96	"	-	10	-	-	-	-	-	-
Mod.-Nr. 75	"	-	-	-	20	-	-	-	-
Mod.-Nr. 77	"	-	-	-	-	20	-	-	-
Vgl.-Mod. 64	Masse-%	-	-	-	-	-	20	-	-
Vgl.-Mod. 69	"	-	-	-	-	-	-	20	-
Vgl.-Mod. 75	"	-	-	-	-	-	-	-	20
Vgl.-Mod. 96	"	-	-	10	-	-	-	-	-
<u>Kennwerte</u>									
MFI (270/2,16)	g/10 min	2,6	21	20	0,8	0,1	2,5	3,8	19,3
a <sub>n</sub> (23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	NB	NB	NB	NB	NB	68	NB	NB
a <sub>n</sub> (-30°C)		NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
a <sub>n</sub> (-40°C)		NB	NB	60%NB/52	NB	NB	NB	NB	NB
a <sub>k</sub> (23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	24,3	13,8	14,6	27,3	19,5	8,3	18,8	12,1
a <sub>k</sub> (-20°C)		19,5	12,8	9,3	20,4	16,0	6,8	9,9	8,4
a <sub>k</sub> (-30°C)		13,4	15,1	5,4	16,1	16,5	5,1	6,8	6,1
a <sub>k</sub> (-40°C)		8,0	12,3	5,2	11,6	12,2	3,9	5,9	5,6
σ <sub>b</sub> 3,5/σ <sub>b</sub>	N/mm <sup>2</sup>	78/97	82/100	78/96	61/75	64/80	61/79	56/71	54/68
E <sub>b</sub>	N/mm <sup>2</sup>	2200	2400	2100	1800	1900	1800	1600	1600
VST / B 50	°C	230	222	201	196	198	192	190	197

Tabelle 10: Kennwertübersicht für modifizierte kreidegefüllte PA 6-Formmassen

Komponente/ Zusammensetzung	Einheit	Beispiel-Nr.					
		25	26	27	28	Vgl.29	Vgl.30
PA 6	Masse-%	49	49	49	49	49	49
Mod.-Nr. 77	"	21	-	-	-	-	-
Mod.-Nr. 96	"	-	21	-	-	-	-
Mod.-Nr. 103	"	-	-	21	-	-	-
Mod.-Nr. 121	"	-	-	-	21	-	-
Vgl.-Mod. 69	Masse-%	-	-	-	-	21	-
Vgl.-Mod. 54	"	-	-	-	-	-	21
Kreide	Masse-%	30	30	30	30	30	30
<hr/>							
<u>Kennwerte</u>							
MFI (240/5)	g/10 min	1,3	4,8	1,8	0,5	3,5	7,8
a <sub>n</sub> (23°C)	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$	NB	NB	NB	NB	NB	NB
a <sub>n</sub> (-30°C)	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$	NB	NB	NB	NB	NB	NB
a <sub>n</sub> (-40°C)	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$	NB	NB	NB	NB	NB	NB
a <sub>k</sub> (23°C)	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$	30	20	50	55	29	25
a <sub>k</sub> (-20°C)	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$	14,6	10,5	20,9	24	5,5	4,8
a <sub>k</sub> (-30°C)	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$	11,6	9,4	16,5	19,9	4,5	4,2
a <sub>k</sub> (-40°C)	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}$	10,3	7,7	15,4	17,3	3,9	4,0
ε <sub>b</sub> 3,5	N/mm <sup>2</sup>	57	45	47	45	48	53
E <sub>b</sub>	N/mm <sup>2</sup>	2030	1800	1700	1600	1600	1650
VST / B 50	°C	156	140	137	137	133	132

Tabelle 11: Kennwertübersicht von modifizierten Polybutylenterephthalat (PBT) - und Polyethylenterephthalat (PET) -Formmassen

Komponenten/ Zusammensetzung	Einheit	Beispiel-Nr.							
		31	32	33	Vgl.34	35	Vgl.36	37	Vgl.38
PBT	Masse-%	95	90	90	90	80	80	-	-
PET	"	-	-	-	-	-	-	80	80
Mod.-Nr. 77	"	-	-	10	-	-	-	-	-
Mod.-Nr.103	"	5	10	-	-	20	-	20	-
Vgl.-Mod. 69	Masse-%	-	-	-	10	-	-	-	20
Vgl.-Mod.103	"	-	-	-	-	-	20	-	-
-----									
Kennwerte									
$a_n$ ( 23°C)	$\frac{kJ}{m^2}$	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
	$\frac{kJ}{m^2}$	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
$a_k$ ( 23°C)	$\frac{kJ}{m^2}$	8,1	9,7	10,5	7,9	11,6	8,7	14,2	9,0
	$\frac{kJ}{m^2}$	6,6	8,7	9,1	3,0	9,8	5,0	11,5	8,2
$a_k$ (-20°C)	$\frac{kJ}{m^2}$	6,1	8,3	8,5	2,7	9,5	4,2	10,1	5,5
$a_k$ (-30°C)	$\frac{kJ}{m^2}$								
$G_b^s$	$\frac{N}{mm^2}$	49	41	39	44	30	35	38	38
	$\frac{N}{mm^2}$	66	62	59	62	46	49	52	50
$G_b$ 3,5									
$E_b$	$\frac{N}{mm^2}$	2050	1850	1800	2000	1500	1600	1650	1700
VST / B 50	°C	176	165	162	168	125	128	121	122

Tabelle 12: Kennwertübersicht von modifizierten PBT/BPA-PC-Formmassen

Komponenten/ Zusammensetzung	Einheit	Vgl.39	40	41	Vgl.42	43	44	Vgl.45	Vgl.46
PBT	Masse-%	60	57	57	57	48	48	48	48
BPA-PC	"	40	38	38	38	32	32	32	32
Mod.-Nr. 77	Masse-%	-	5	-	-	-	-	-	-
Mod.-Nr. 82	"	-	-	-	-	20	-	-	-
Mod.-Nr. 103	"	-	-	5	-	-	20	-	-
Rückgrat-Nr. 34	Masse-%	-	-	-	-	-	-	20	-
Vgl.-Mod. 69	"	-	-	-	5	-	-	-	20
<u>Kennwerte</u>									
MFI (240/5)	g/10 min	37	34	40	41	33	43	36	39
$a_n$ ( 23°C)	$\text{kJ/m}^2$	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
(-20°C)	$\text{kJ/m}^2$	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
(-30°C)	$\text{kJ/m}^2$	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
$a_k$ ( 23°C)	$\text{kJ/m}^2$	6,3	13,7	11,2	8,5	35	49	26	41
(-20°C)	$\text{kJ/m}^2$	5,5	9,7	8,5	7,1	24	32,7	16,5	14,2
(-30°C)	$\text{kJ/m}^2$	3,7	7,9	6,1	5,0	20,8	26,9	9,1	10,8
$\sigma_s$	$\text{N/mm}^2$	64	54	55	55	38	40	35	42
$\sigma_b$ 3,5	$\text{N/mm}^2$	78	71	71	70	54	53	49	48
$E_b$	$\text{N/mm}^2$	2220	2050	2120	2100	1500	1700	1500	1500
VST / B 50	°C	130	136	133	135	118	128	102	112



Tabelle 13: Kennwertübersicht von modifizierten PBT/PC-Formmassen

Komponenten/ Zusammensetzung	Einheit	Beispiel-Nr.					
		47	48	Vgl.49	50	Vgl.51	Vgl.54
PBT	Masse-%	54	54	54	54	54	54
BPA-PC	"	36	36	36	36	36	36
Mod.-Nr. 77	Masse-%	10	-	-	-	-	-
Mod.-Nr. 103	"	-	10	-	-	-	-
Mod.-Nr. 116	"	-	-	-	10	-	-
Mod.-Nr. 120	"	-	-	-	-	10	-
Mod.-Nr. 121	"	-	-	-	-	-	10
Vgl.-Mod. 103	Masse-%	-	-	10	-	-	-
Vgl.-Mod. 116	"	-	-	-	-	10	-
Vgl.-Mod. 121	"	-	-	-	-	-	10
<hr/>							
Kennwerte							
$a_k$ ( 23°C) (-20°C) (-30°C)	$\text{kJ/m}^2$	25,4	30,9	22	26	18	31
	$\text{kJ/m}^2$	20,2	18,7	10,3	22	12	24
	$\text{kJ/m}^2$	17,5	17,0	7,5	19	9,5	20
$\sigma_s$	$\text{N/mm}^2$	47	48	53	51	52	47
$\sigma_b$ 3,5	$\text{N/mm}^2$	63	65	68	66	69	65
	$\text{N/mm}^2$	1850	1950	1850	1981	1900	1890
$E_b$	$\text{N/mm}^2$	1850	1950	1850	1981	1900	1890
VST / B 50	°C	129	130	129	132	128	130

Tabelle 14: Kennwertübersicht von PA 6/Ionomer-Formmassen

Komponenten/ Zusammensetzung	Einheit	Beispiel-Nr.				
		55	Vgl. 56	57	Vgl. 58	59
PA 6	Masse-%	95	95	88	88	85
Ionomer II	Masse-%	5	-	12	-	-
Vgl.-Ionomer II	"	-	5	-	12	-
Ionomer III	"	-	-	-	-	15
Vgl.-Ionomer III	"	-	-	-	-	15
Ionomer IV	"	-	-	-	-	-
Ionomer V	"	-	-	-	-	-

Kennwerte		Beispiel-Nr.				
		55	Vgl. 56	57	Vgl. 58	59
$a_k$	( 23°C)	14,8	12,6	32	22	48
	(-20°C)	11,6	8,5	19	13	21
	(-30°C)	10,5	8,0	17,2	11,3	17,5
$\bar{c}_s$	$\text{kJ/m}^2$	79	75	70	68	72
$\bar{c}_{3,5}$	$\text{N/mm}^2$	86	81	75	76	70
$E_b$	$\text{N/mm}^2$	2500	2400	2060	1950	2050
VST / B 50	°C	195	192	191	190	187

## Patentansprüche

1. Funktionalisierte Polymere auf Basis von olefinischen Homo- und (Block-)Copolymeren und/oder konjugierten dienischen Homo- sowie statistischen bzw. alternierenden Copolymeren und Blockcopolymeren, einschließlich der entsprechenden selektiv hydrierten Polymeren, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 10.000 bis 1.000.000 als Rückgratpolymere und von 0,05 bis 50 Masseteilen, bezogen auf 100

- Massetteile Rückgratpolymerisat, mindestens einer aufgepfropften Moleküleinheit, enthaltend mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt unter Mono- und Dicarboxylgruppen, einschließlich davon abgeleiteten Gruppen, wie Amid- bzw. Imid-, Halbester- und besonders Anhydridgruppen, Hydroxy- und Epoxygruppen, Aminogruppen und Silangruppen, sowie gegebenenfalls mindestens einer weiteren cogeopfropften Moleküleinheit ohne die genannten funktionellen Gruppen, wie Styren- bzw. substituierte Styren- und/oder (Meth-)Acrylateinheiten, in einem Massenverhältnis Monomer(e) mit funktionellen Gruppen (Funktionsmonomer(e)) zu Monomer(e) ohne genannte funktionelle Gruppen (Zusatzcomonomer(e)) 1 bis 100% zu 0 bis 99%, wobei der auf die Rückgratpolymermasse bezogene Gesamtanteil an aufgepfropften Funktionsplus Zusatzcomonomeren 0,05 bis 50% beträgt, enthaltend einen vor der Funktionalisierungs-Pfropfreaktion hinzugefügten Anteil eines mineralischen, insbesondere paraffinischen und/oder naphthenischen und/oder aromatischen Öls und/oder eines nativen, insbesondere pflanzlichen Öls in einer Menge von 10 Masseteilen bis zu einer Maximalkonzentration entsprechend der Aufnahmefähigkeit der als Rückgratpolymerisat eingesetzten Polymeren unter Aufrechterhaltung ihrer trocken-fließfähigen Konsistenz in den Grenzen von 20 bis 400 Masseteilen, jeweils bezogen auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat.
2. Funktionalisierte Polymere nach Anspruch 1, enthaltend einen vor der Pfropfung hinzugefügten Anteil eines mineralischen paraffinischen und/oder naphthenischen und/oder aromatischen Öls und/oder pflanzlichen Öls in einer auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat bezogenen Menge von 20 bis 200 Masseteilen entsprechend der Aufnahmefähigkeit der als Rückgratpolymerisat eingesetzten Polymeren unter Aufrechterhaltung ihrer trocken-fließfähigen Konsistenz.
3. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 und 2, wobei als Öl paraffinische und/oder relativ naphthenische und/oder naphthenische Prozeßöle, die eine Kohlenstoffverteilung  $C_{\text{Aromat}}$  zu  $C_{\text{Naphthen}}$  zu  $C_{\text{Paraffin}}$  von 0 bis 10 zu 20 bis 45 zu 45 bis 80 und eine Viskositäts-Dichte-Konstante (VDK) zwischen 0,80 und 0,90 besitzen, eingesetzt werden.
4. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3 auf Basis olefinischer Homo- und/oder (Block-)Copolymerer mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_w$  von 20.000 bis 500.000 als Rückgratpolymere.
5. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 4 auf Basis von Ethylen/Propylen- (EPM) und/oder Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuken (EPDM) mit einem molaren Verhältnis von Ethylen- zu Propyleneinheiten von 40 zu 60 bis 90 zu 10 sowie im EPDM bis maximal 20 Masse-% ungesättigte Anteile, wie einpolymerisiertes Dicyclopentadien und/oder 5-Ethyliden-2-norbornen, einschließlich Mischungen aus 5 bis 95 Masse-% EPM und/oder EPDM und 5 bis 95 Masse-% Polyethylen (PE) und/oder Polypropylen (PP), als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.
6. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 4 auf Basis der mittels Metallocen-Katalysatoren ("Single Site"-Katalysatortechnologie) hergestellten Ethylencopolymeren der Zusammensetzung 50 bis 97 Mol-% Ethylen-/ 3 bis 50 Mol-% Comonomereinheiten unter Verwendung von cycloaliphatischen Monomeren, (Meth-)Acrylaten, Styrenen und besonders höheren  $\alpha$ -Olefinen, wie Copolymeren der Zusammensetzung 80 bis 97 Masse-% Ethylen-/ 3 bis 20 Masse-% 1-Octen (POPs) und entsprechenden Copolymeren mit > 20 Masse-% 1-Octen (POEs), als Rückgratpolymere bzw. — unter gleichzeitiger Verwendung von anderen olefinischen und/oder dienischen Homo- und/oder (Block-)Copolymeren — Rückgratpolymercompoundkomponente.
7. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 4 auf Basis polarer olefinischer Copolymerer aus der Reihe der Ethylen und/oder  $\alpha$ -Olefin/Vinylester und/oder (Meth-)Acrylat-Copolymeren mit einer Zusammensetzung 5 bis 95 Masse-% Ethylen- und/oder  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Olefineinheiten und 95 bis 5 Masse-% Vinylester- und/oder (Meth-)Acrylateinheiten, einschließlich Mischungen aus 30 bis 97 Masse-% polarem olefinischen Copolymer und 3 bis 70 Masse-% PE und/oder PP und/oder EPM bzw. EPDM, als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.
8. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 7 auf Basis von Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren (EVA) der Zusammensetzung 95 bis 5 Masse-% Ethylen- und 5 bis 95 Masse-% Vinylacetateinheiten, einschließlich Mischungen aus 30 bis 97 Masse-% EVA und 3 bis 70 Masse-% PE und/oder PP und/oder EPM bzw. EPDM, als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.
9. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3 auf Basis konjugierter dienischer Homo- sowie statistischer bzw. alternierender Copolymerer und Blockcopolymerer, einschließlich der entsprechenden selektiv hydrierten Polymeren mit einem Hydriergrad der Polydieneinheiten von 20 bis 100%, als Rückgratpolymere.
10. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 9 auf Basis selektiv hydrierter Blockcopolymerer aus mindestens zwei monovinylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff-Polymerblöcken mit einem auf deren aromatische Doppelbindungen bezogenen Hydriergrad  $\leq 20\%$  und mindestens einem durch Polymerisation eines konjugierten Diens oder Diengemisches erhaltenen Polymerblock, der bis zu einem Grad der ethylenischen Unsättigung  $\leq 20\%$  hydriert ist, wobei das unhydrierte Vorläufer-Blockcopolymerisat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 20.000 bis 1.000.000 sowie einen Anteil an Vinylaromateinheiten von 5 bis 95 Masse-% besitzt und die aus der (den) konjugierten Dienverbindung(en) bestehende Einheit einen Vinylgruppengehalt von 10 bis 80% enthält, gegebenenfalls in Abmischung mit 0 bis 300 Masseteilen olefinischem Homo- und/oder Copolymerisat, bezogen auf 100 Masseteile selektiv hydriertes Blockcopolymer, als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.
11. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, 9 und 10 auf Basis selektiv hydrierter radialer Blockcopolymerer mit einer mittleren Sternastzahl von 3 bis 6 und einem Grad der ethylenischen Unsättigung der hydrierten Dienblöcke  $\leq 10\%$ , wobei das unhydrierte Vorläufer-Blockcopolymerisat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 30.000 bis 800.000 und einen Gehalt an Vinylaromateinheiten

von 5 bis 75 Masse-% besitzt und die aus dem (den) konjugierten Dien(en) gebildete Einheit einen Vinylgruppengehalt von 25 bis 65% aufweist, gegebenenfalls in Abmischung mit 0 bis 200 Masseteilen olefinischem Homo- und/oder Copolymerisat, bezogen auf 100 Masseteile selektiv hydriertes radiales Blockcopolymer, als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.

12. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, 9 und 10 auf Basis selektiv hydrierter linearer Blockcopolymerer aus mindestens zwei monovinylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff-Polymerblöcken und mindestens einem durch Polymerisation eines konjugierten Diens oder Diengemisches erhaltenen Polymerblock, der bis zu einem Grad der ethylenischen Unsättigung  $\leq 10\%$  hydriert ist, wobei das unhydrierte Vorläufer-Blockcopolymerisat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 20.000 bis 1.000.000 und einen Gehalt an Vinylaromateinheiten von 5 bis 75 Masse-% besitzt und die aus der (den) konjugierten Dienverbindung(en) gebildete Einheit einen Vinylgruppengehalt von 25 bis 65% enthält, gegebenenfalls in Abmischung mit 0 bis 200 Masseteilen olefinischem Homo- und/oder Copolymerisat, bezogen auf 100 Masseteile selektiv hydriertes lineares Blockcopolymer, als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.

13. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, 9, 10 und 12 auf Basis selektiv hydrierter linearer Blockcopolymerer mit einem Massenanteil an Styreneinheiten von 7 bis 50% und einem Grad der ethylenischen Unsättigung der hydrierten Dienblöcke  $\leq 10\%$ , dessen unhydriertes Vorläufer-Blockcopolymerisat aus zwei endständigen Polystyrenblöcken A mit gleichen oder unterschiedlichen zahlenmittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_n$  zwischen 4.000 und 100.000 und einem mittelständigen Poly(Butadien und/oder Isopren)-Block B mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  zwischen 10.000 und 200.000 (ABAB-Vierblockstruktur) und einem Vinylgruppengehalt von 25 bis 65% besteht, als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.

14. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, 9, 10 und 12 auf Basis selektiv hydrierter linearer Blockcopolymerer mit einem Massenanteil an Styreneinheiten von 7 bis 50% und einem Grad der ethylenischen Unsättigung der hydrierten Dienblöcke  $\leq 10\%$ , dessen unhydriertes Vorläufer-Blockcopolymerisat aus zwei Polystyrenblöcken A mit gleichen oder unterschiedlichen zahlenmittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_n$  zwischen 4.000 und 100.000 und zwei Poly(Butadien und/oder Isopren)-Blöcken B mit gleichen oder unterschiedlichen zahlenmittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_n$  zwischen 10.000 und 200.000 (ABAB-Vierblockstruktur) und einem Vinylgruppengehalt von 25 bis 65% besteht, als Rückgratpolymere bzw. Rückgratpolymercompounds.

15. Funktionalisierte Polymere gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 14, indem die als Rückgratpolymere eingesetzten olefinischen und/oder dienischen Homo- und/oder Copolymeren und/oder Blockcopolymeren 0 bis 200 Masseteile eines faserigen und/oder teilchenförmigen Füllstoffs, bezogen auf 100 Masseteile Polymeranteil, enthalten.

16. Funktionalisierte Polymere gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 15, indem die als Rückgratpolymere eingesetzten olefinischen und/oder dienischen Homo- und/oder Copolymeren und/oder Blockcopolymeren 10 bis 100 Masseteile eines teilchenförmigen Füllstoffs auf Calciumcarbonat-Basis, bezogen auf 100 Masseteile Polymeranteil, enthalten.

17. Funktionalisierte Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, 9, 10, 12, 13, 15 und 16 auf Basis selektiv hydrierter linearer Styren/Dien/Styren-Dreiblockcopolymerer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von 40.000 bis 800.000 und einem Massenanteil an Styreneinheiten von 7 bis 50% sowie einem Grad der ethylenischen Unsättigung der hydrierten Dienblöcke  $\leq 5\%$ , in Form ihrer dem Pfropfpolymerisationsansatz hinzugefügten Rückgrat-Compounds der Zusammensetzung

(a) 30 bis 95 Masse-% Styren/Ethylen-Propylen oder Butylen/Styren-Dreiblockcopolymerisat (SEPS oder SEBS)

(b) 5 bis 70 Masse-% olefinisches Homo- und/oder Copolymerisat und

(c) 0 bis 50 Masse-% teilchenförmiger Füllstoff,

und mindestens einer aufgepfropften Moleküleinheit in einer auf 100 Masseteile Rückgrat-Compound bezogenen Menge von 0,1 bis 25 Masseteilen, wobei diese Moleküleinheit mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt unter Mono- und Dicarboxylgruppen, einschließlich davon abgeleiteten Gruppen (Säurederivatgruppen), Hydroxy-, Epoxy-, Amino- und Silangruppen, sowie gegebenenfalls mindestens eine weitere cogepfropfte Moleküleinheit ohne die genannten funktionellen Gruppen, ausgewählt unter Styren- bzw. substituierten Styreneinheiten sowie (Meth-)Acrylateinheiten, mit einem Massenanteil von 0 bis 95%, bezogen auf die Gesamtmenge an aufgepfropften Moleküleinheiten, enthaltend einen vor der Funktionalisierungs-Pfropfreaktion hinzugefügten Anteil eines mineralischen paraffinischen und/oder naphthenischen und/oder aromatischen Öls und/oder eines pflanzlichen Öls in einer Menge von 50 bis 200 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Rückgrat-Compound, entsprechend der Aufnahmefähigkeit der eingesetzten (nicht funktionalisierten) Rückgrat-Compounds unter Aufrechterhaltung ihrer trocken-fließfähigen Konsistenz.

18. Funktionalisierte Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 mit mindestens einer auf die Rückgratpolymeren bzw. Rückgratpolymercompounds aufgepfropften Moleküleinheit mit mindestens einer Mono- oder Dicarboxylgruppe, einschließlich davon abgeleiteter Anhydridgruppen, die durch mindestens ein ein- und/oder zwei- und/oder dreiwertiges Metallion unter Bildung von Ionomeren vernetzt worden sind.

19. Ionisch vernetzte funktionalisierte Polymere nach Anspruch 18, wobei die ionische Vernetzung der funktionalisierten Polymere durch mindestens ein Metallion unter Verwendung eines unter den Verbindungen des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Zinks und Aluminiums ausgewählten Vernetzungsmittels in einem Molverhältnis Metall im Vernetzungsmittel zur aufgepfropften Carboxylgruppe bzw.

einer davon abgeleiteten Anhydridgruppe im funktionalisierten Polymer von 0,1 bis 3,0 durchgeführt worden ist.

20. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer gemäß Anspruch 1, wobei als Rückgratpolymere olefinische Homo- und/oder (Block-)Copolymere und/oder konjugierte dienische Homo- sowie statistische bzw. alternierende Copolymere und/oder Blockcopolymere, einschließlich die entsprechenden selektiv hydrierten Polymeren, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 10.000 bis 1.000.000 in ölgestreckter Form unter Verwendung von 10 Masseteilen bis zu einer Maximalkonzentration entsprechend der Aufnahmefähigkeit obengenannter Rückgratpolymerisate, bei der ihre trocken-fließfähige Konsistenz noch aufrechterhalten ist, in den Grenzen von 20 bis 400 Masseteilen mineralisches, insbesondere paraffinisches und/oder naphthenisches und/oder aromatisches Öl und/oder natives, insbesondere pflanzliches Öl, jeweils bezogen auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat, mit mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindung in einer auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat bezogenen Menge von 0,05 bis 50 Masseteile, wobei diese Verbindung mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt unter Mono- und Dicarboxylgruppen, einschließlich davon abgeleiteten Gruppen, wie Amid- bzw. Imid-, Halbester- und besonders Anhydridgruppen, Hydroxy- und Epoxygruppen, Aminogruppen und Silangruppen (Funktionsmonomere), besitzt und, gegebenenfalls als Mischung mit mindestens einer keine dieser funktionellen Gruppen besitzenden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindung, wie Styren bzw. substituierten Styrenen und/oder (Meth-)Acrylaten (Zusatzcomonomere), in einem Massenverhältnis 1 bis 100% Funktionsmonomer(e) zu 0 bis 99% Zusatzcomonomer(e), unter Verwendung eines radikalischen Initiators mit einer Zehnstunden-Halbwerts-temperatur von 40 bis 80°C gepfropft werden.

21. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach Anspruch 20, wobei als Rückgratpolymere olefinische Homo- und/oder (Block-)Copolymere mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 20.000 bis 500.000 in Öl gestreckter Form unter Verwendung von 10 Masseteilen bis zu einer Maximalkonzentration entsprechend der Aufnahmefähigkeit obengenannter Rückgratpolymerer, bei der ihre trocken-fließfähige Konsistenz noch aufrechterhalten ist, in den Grenzen von 20 bis 200 Masseteilen mineralisches paraffinisches und/oder naphthenisches und/oder aromatisches Öl und/oder pflanzliches Öl, jeweils bezogen auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat, eingesetzt werden.

22. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach Anspruch 20, wobei als Rückgratpolymere konjugierte dienische Homo- sowie statistische bzw. alternierende Copolymere und/oder Blockcopolymere, einschließlich die entsprechenden selektiv hydrierten Polymeren, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 20.000 bis 1.000.000 in ölgestreckter Form unter Verwendung von 20 Masseteilen bis zu einer Maximalkonzentration entsprechend der Aufnahmefähigkeit obengenannter Rückgratpolymerer, bei der ihre trockenfließfähige Konsistenz noch aufrechterhalten ist, in den Grenzen von 50 bis 400 Masseteilen mineralisches paraffinisches und/oder naphthenisches und/oder aromatisches Öl und/oder pflanzliches Öl, jeweils bezogen auf 100 Masseteile Rückgratpolymerisat, eingesetzt werden.

23. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20 und 22, wobei als Rückgratpolymere selektiv hydrierte Blockcopolymere aus mindestens zwei monovinylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff-Polymerblöcken mit einem auf deren aromatische Doppelbindungen bezogenen Hydriergrad  $\leq 20\%$  und mindestens einem durch Polymerisation eines konjugierten Diens oder Gemisches aus mindestens zwei konjugierten Dienen erhaltenen Polymerblock, der bis zu einem Grad der ethylenischen Unsättigung von  $\leq 20\%$  hydriert worden ist, wobei das unhydrierte Vorläufer-Blockcopolymerisat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 20.000 bis 1.000.000 sowie einen Anteil Vinylaromateinheiten von 5 bis 95 Masse-% besitzt und die aus der (den) konjugierten Dienverbindung(en) gebildeten Einheit einen Vinylgruppengehalt von 10 bis 80% enthält, gegebenenfalls in Abmischung mit 0 bis 300 Masseteilen olefinisches Homo- und/oder Copolymerisat, bezogen auf 100 Masseteile selektiv hydriertes Blockcopolymerisat, eingesetzt werden.

24. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20, 22 und 23, wobei als Rückgratpolymere selektiv hydrierte lineare Dreiblockcopolymere mit einem Massenanteil an Styreneinheiten von 7 bis 50% und einem Grad der ethylenischen Unsättigung der hydrierten Dienblöcke  $\leq 10\%$ , dessen unhydriertes Vorläufer-Blockcopolymerisat aus zwei endständigen Polystyrenblöcken A mit gleichen oder unterschiedlichen zahlenmittleren Molekulargewichten  $M_n$  zwischen 4.000 und 100.000 und einem mittelständigen Poly(Butadien und/oder Isopren)-Block mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 10.000 und 200.000 (ABA-Dreiblockstruktur) und einem Vinylgruppengehalt von 25 bis 65% besteht, eingesetzt werden.

25. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20, 22 und 23, wobei als Rückgratpolymere selektiv hydrierte lineare Blockcopolymere mit einem Massenanteil an Styreneinheiten von 7 bis 50% und einem Grad der ethylenischen Unsättigung  $\leq 10\%$ , dessen unhydriertes Vorläufer-Blockcopolymerisat aus zwei Polystyrenblöcken A mit gleichen oder unterschiedlichen zahlenmittleren Molekulargewichten  $M_n$  zwischen 4.000 und 100.000 und zwei Poly(Butadien und/oder Isopren)-Blöcken mit gleichen oder unterschiedlichen zahlenmittleren Molekulargewichten  $M_n$  zwischen 10.000 und 200.000 (ABAB-Vierblockstruktur) und einem Vinylgruppengehalt von 25 bis 65% besteht, eingesetzt werden.

26. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20, 22 und 23, wobei als Rückgratpolymere selektiv hydrierte radiale Blockcopolymere mit einer mittleren Sternastzahl von 3 bis 6 und einem Grad der ethylenischen Unsättigung der hydrierten Dienblöcke  $\leq 10\%$ , dessen unhydriertes Vorläufer-Blockcopolymerisat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 30.000 bis 800.000 und einen Gehalt an Vinylaromateinheiten von 5 bis 75 Masse-% besitzt und die aus dem (den) konjugierten Dien(en) gebildete Einheit einen Vinylgruppengehalt von 25 bis 65% aufweist, eingesetzt werden.

27. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis

26, wobei den als Rückgratpolymere eingesetzten olefinischen Homo- und/oder (Block-)Copolymeren und/oder konjugierten dienischen Homo- sowie statistischen bzw. alternierenden Copolymeren und/oder Blockcopolymeren, einschließlich den entsprechenden selektiv hydrierten Polymeren, 0 bis 200 Masseteile eines faserigen und/oder teilchenförmigen Füllstoffes, bezogen auf 100 Masseteile Polymeranteil, hinzugefügt ist.

28. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 27, wobei den als Rückgratpolymere eingesetzten olefinischen Homo- und/oder (Block-)Copolymeren und/oder konjugierten dienischen Homo- sowie statistischen bzw. alternierenden Copolymeren und/oder Blockcopolymeren, einschließlich den entsprechenden selektiv hydrierten Polymeren, 10 bis 100 Masseteile eines teilchenförmigen Füllstoffs auf Calciumcarbonat-Basis, bezogen auf 100 Masseteile Polymeranteil, hinzugefügt ist.

29. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20, 24, 27 und 28, wobei der Pffropfpolymerisationsansatz selektiv hydrierte lineare Styren/Dien/Styren-Dreiblockcopolymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 40.000 bis 800.000 und einem Massenanteil an Styreneinheiten von 7 bis 50% sowie einem Grad der ethylenischen Unsättigung der hydrierten Dienblöcke  $\leq 5\%$  in Form von Rückgrat-Compounds der Zusammensetzung

(a) 30 bis 95 Masse-% Styren/Ethylen-Propylen oder Butylen/Styren Dreiblockcopolymerisat (SEPS oder SEBS),

(b) 5 bis 70 Masse-% olefinisches Homo- und/oder Copolymerisat und

(c) 0 bis 50 Masse-% teilchenförmiger Füllstoff enthält.

30. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20 bis 29, wobei als Funktionsmonomere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid verwendet werden.

31. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20 bis 29, wobei als Funktionsmonomere Glycidylmethacrylat und/oder Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxypropylmethacrylat verwendet werden.

32. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20 bis 29, wobei als Funktionsmonomere (N-t-Butylamino)ethylmethacrylat und/oder (N, N-Dimethylamino)ethylacrylat und/oder (N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat und/oder (N,N-Diethylamino)ethylacrylat verwendet werden.

33. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach den Ansprüchen 20 bis 29, wobei als Funktionsmonomere ( $\gamma$ -Methacryloyloxypropyl)-trimethoxysilan und/oder Tris-(2-methoxyethoxy)-vinylsilan verwendet werden.

34. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polymerer nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 33, wobei als Zusatzcomonomere Styren und/oder  $\alpha$ -Methylstyren und/oder Ethylacrylat und/oder n-Butylacrylat und/oder Methylmethacrylat in einem Massenverhältnis 1 bis 99% Funktionsmonomer(e) zu 99 bis 1% Zusatzcomonomer(e) verwendet werden.

35. Thermoplastische Formmasse aus

(a) 1 bis 99 Masse-% einer thermoplastischen Polymerkomponente, die mindestens ein thermoplastisches Polymer, ausgewählt unter den polaren Thermoplasten, Polyoxymethylenen, Polycarbonaten, Polyphenylenethern, Polyphenylensulfiden, Polysulfonen und Nitrilpolymeren, einschließlich ihren Mischungen untereinander sowie unter Verwendung weiterer Polymerer, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  zwischen 20.000 und 1.000.000 enthält, und

(b) 1 bis 99 Masse-% mindestens eines gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 funktionalisierten Polymeren und/oder mindestens eines Ionomeren gemäß den Ansprüchen 18 und 19.

36. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 35, enthaltend  $> 50$  bis 98 Masse-% (a) und  $< 50$  bis 2 Masse-% (b).

37. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 35, enthaltend 2 bis 50 Masse-% (a) und 50 bis 98 Masse-% (b).

38. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37, in der (a) ausgewählt wird aus der Gruppe der mittels monovinylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoff-Homo- und/oder -Copolymerer modifizierten Polycarbonate und/oder Polyphenylenether und/oder Polyphenylensulfide und/oder Polysulfone.

39. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37, in der (a) ein polarer Thermoplast mit mindestens einer polaren funktionellen Gruppe, ausgewählt unter Amino-, Hydroxyl-, Thiol-, Carboxyl-, Isocyanat- und Epoxygruppen sowie von diesen abgeleiteten Gruppen, ist.

40. Thermoplastische Formmassen gemäß den Ansprüchen 35 bis 37 und 39, in der die polaren Thermoplaste Polyamide sind.

41. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37, 39 bis 40, worin das Polyamid unter den aus einer Dicarbonsäure und einem Diamin und/oder aus einer Aminocarbonsäure erhaltenen Polykondensaten und/oder einem durch ringöffnende Polymerisation eines cyclischen Lactams erhaltenen Polymeren ausgewählt ist.

42. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 41, worin das Polyamid aus der aus

Polycaprolactam (PA 6),

Polyhexamethylenadipinamid (PA 66),

Polyhexamethylenazelaïnamid (PA 69),

Polyhexamethylensebacinamid (PA 610),

Polyhexamethylendodecanamid (PA 612),

Polytrimethylenhexamethylenterephthalamid (PA 6 3T),

- Poly-11-aminoundecanamid (PA 11),  
 Polyaurinlactam (PA 12),  
 Poly(m-Xylylenadipinamid) (PA MXD 6),  
 Polyhexamethylenisophthalamid (PA 6I) sowie den Copolymeren aus PA 6 und PA 66,  
 PA 6 und PA 610 sowie PA 6 und PA 12 bestehenden Gruppen ausgewählt ist. 5  
 43. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37 und 39, in der die polaren Thermoplaste  
 thermoplastische Polyester sind.  
 44. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 43, worin der thermoplastische Polyester aus der aus  
 Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), einschließlich PET/PBT-Copolyester, den  
 aus überwiegend PBT-Segmenten aufgebauten Blockcopolyestern und PBT/Polycarbonat-Blends, beste- 10  
 henden Gruppe ausgewählt ist.  
 45. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37 und 39, in der die polaren Thermoplaste  
 thermoplastische Polyurethane sind.  
 46. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37 und 39, in der die polaren Thermoplaste  
 Vinylesterhomo- und/oder -copolymere sind. 15  
 47. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 46, in der die Vinylestercopolymerisate Ethylen/Vinyl-  
 acetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 90 Masse-% sind.  
 48. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37 und 39, in der die polaren Thermoplaste  
 Vinylalkoholhomo- und/oder -copolymere sind.  
 49. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 48, worin die Vinylalkoholcopolymerisate Ethylen/Vi- 20  
 nylalkohol-Copolymere mit einem Vinylalkoholgehalt von 40 bis 90 Mol-% sind.  
 50. Thermoplastische Formmasse gemäß den Ansprüchen 35 bis 37 und 39, in der die polaren Thermoplaste  
 Ionomere von aus 0,1 bis 50 Masse-%  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder -säureanhydri-  
 den und aus 50 bis 99,9 Masse-% Olefin- und/oder Styren- und/oder (Meth-)Acrylateinheiten bestehenden  
 Copolymeren darstellen, wobei in den Ionomeren Carboxylgruppen über mindestens ein 1-wertiges und/ 25  
 oder 2- und/oder 3-wertiges Metallion vernetzt sind.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -